PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1935. Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. v. Steinwehr und A. Schulze, Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen. III. Eisen. S. 419.

Fr. Trenkler, Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle. II. Viermassensysteme. Mit Tafel VII und VIII. S. 423.

A. Etzrodt, Zur direkten Einwirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand der Metalle. S. 433.

G. Stetter u. W. Jentschke, Die Bestimmung der spezifischen Ionisation des einzelnen α-Teilchens. S. 441.

A. Naumann, Über eine interessante Eisbildung an Baumstämmen. S. 445.

Besprechungen:

W. Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Zwei Vorträge. S. 447.

W. Baumann und R. Mecke, Das ultrarote Sonnenspektrum von λ 10000 bis λ 7600 A.E. S. 447.

V. Bjerknes, C. A. Bjerknes. Sein Leben und seine Arbeit. Aus dem Norwegischen ins Deutsche übertragen von Else Wegener-Köppen. S. 448.

A. Haas, Kleiner Grundriß der theoretischen Physik. S. 448.

B. Kwal, Les Bases Physiques de la Télévision. S. 449.

H. Schardin, Das Toeplersche Schlierenverfahren. S. 449.

F. Schnabel, Deutsche Geschichte im neunzehnten Jahrhundert. Bd. III. S. 449.

M. Waetzmann, Schule des Horchens. S. 450.

E. Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. S. 450.

Nachrichten. S. 450.

ABHANDLUNGEN.

Untersuchungen über die Wärmetönung bei metallischen Umwandlungen.

III.[1]) Eisen.

Von H. v. Steinwehr und A. Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Bestimmung der bei den Umwandlungen des Eisens auftretenden Wärmetönungen, von denen bisher nur einige wenig gut untereinander übereinstimmende Messungen vorliegen, berichtet werden.

Bei der magnetischen (A_2-) Umwandlung des Eisens, die sich zwischen 700 und 800° C — und zwar ohne Änderung der Gitterstruktur — vollzieht, ist die hierbei auftretende Wärmetönung in den meisten Fällen aus dem Verlauf der spezifischen Wärme bestimmt worden. Die neueren Untersuchungen ergaben gegenüber den älteren Messungen[2]) größere Werte für die Wärmetönung, was wohl vor allem auf die verbesserten Meßmethoden, sowie auf die größere Reinheit des verwendeten Eisens zurückzuführen ist. So fanden A. Meuthen[3]) aus seinen Messungen mittels Eiskalorimeters für die Umwandlungswärme bei der magnetischen Umwandlung 5,6 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ und R. Durrer[1]) 6,55 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$. S. Umino[2]) berechnete aus den von ihm gefundenen Werten für die mittleren spezifischen Wärmen die der wahren spezifischen Wärmen und fand aus dem Kurvenverlauf derselben eine Wärmetönung von 3,65 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$. Daß die Berechnung der Wärmetönungen aus den mittleren spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen keinen Anspruch auf große Genauigkeit besitzt, liegt auf der Hand.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Umwandlungswärme im A_3-Punkt bei etwa 900° C, wo das kubisch-raumzentrierte α-Eisen in das kubisch-flächenzentrierte γ-Eisen übergeht. Hier haben Osmond 3,8 und Stansfield (l. c.) 2,86 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ aus Abkühlungskurven erhalten. Wüst, Meuthen und Durrer[1]) haben mit ihrem Eiskalorimeter 6,67 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ und Dinkler[3]) 6,28 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ gefunden. Umino, der ebenso

1) II: dieser Zeitschrift **36**, 307, 1935.

2) Osmond, Compt. Rend. **103**, 743, 1143, 1886; Pionchon, ebenda **103**, 1122, 1886; Stansfield, Journ. Ir. Steel Inst. **56**, 169, 1899.

3) A. Meuthen, Ferrum **10**, 1, 1912; Dissertation Aachen 1912.

1) R. Durrer, Dissertation Aachen 1915; F. Wüst, A. Meuthen u. R. Durrer, Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurwesens Nr. 204, 1918.

2) S. Umino, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 1009, 1927.

3) Dinkler, Dissertation Aachen 1924.

wie die Aachener Schule Elektrolyteisen bei den Messungen verwendet hatte, findet bei seinen ersten Untersuchungen[1]) für die Wärmetönung 5,35 $\frac{cal}{g}$ und bei den späteren Messungen[2]) 5,60 $\frac{cal}{g}$. P. Oberhoffer und W. Grosse[3]) geben aus ihren Eiskalorimetermessungen 6,76 $\frac{cal}{g}$ an, doch berechnete Umino aus den Messungen dieser beiden Forscher den Wert 5,6.

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, daß besonders die Werte bei der A_2- und A_3-Umwandlung sehr stark schwanken. In dieser Arbeit sollen zunächst nur unsere Untersuchungen an der A_2- und A_3-Umwandlung besprochen werden.

I. Methode zur Bestimmung der Umwandlungswärme.

Zur Bestimmung der Umwandlungswärme der A_2- bzw. A_3-Umwandlung des Eisens wurde von uns dieselbe Methode verwendet, die wir zur Bestimmung der Wärmetönung bei der Umwandlung des β-Messings[4]) ausgearbeitet und außerdem bei der allotropen und bei der magnetischen Umwandlung des Kobalts[5]) angewendet haben. Es wurde im vorliegenden Falle ein Zylinder aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen, dessen Höhe etwa 30 cm und dessen Durchmesser etwa 10 cm betrug, verwendet; er wog 18,11 kg. Dieser Block war uns in entgegenkommender Weise von Herrn Dr. Rohn (Heraeus-Vakuumschmelze AG. in Hanau a. M.) zur Verfügung gestellt; wir sprechen ihm auch an dieser Stelle unseren Dank dafür aus. Nach Angabe der Firma war der Reinheitsgrad dieses Eisens 99,97 Proz.; es enthielt an Verunreinigung nur 0,03 Proz. Mangan, sowie Spuren von Silizium (Nickel enthielt dieses Eisen überhaupt nicht). Von der oberen Grundfläche des Zylinders aus war zur Aufnahme des Thermoelements zentral eine Bohrung von etwa 150 mm Tiefe und etwa 12 mm Durchmesser angebracht.

Der mit einer Heizwicklung aus Cekasband versehene Eisenblock war in einem gut wärmeisolierten Kalorimeter (einem mit Schamotte gefüllten Zementrohr) eingebaut. Zunächst wurde die Abkühlungskurve aufgenommen, aus der die infolge der Umwandlung auftretende Temperaturänderung berechnet werden konnte. Da die Wärmetönung der Umwandlung sich als Produkt aus dieser Temperaturänderung und der wirksamen Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung bei der Umwandlungstemperatur ergibt, wurde fernerhin die Wärmekapazität bestimmt. Betreffs der Einzelheiten dieser Methode muß auf die ausführliche Darstellung in unserer β-Messing-Arbeit (l. c.) verwiesen werden.

II. Bestimmung der Wärmetönung bei der magnetischen (A_2-)Umwandlung.

a) Berechnung der Temperaturerhöhung und Ermittlung der Wärmekapazität der Anordnung.

Die Temperaturänderung wurde thermoelektrisch, und zwar mit einem Le Chatelierschen Element bestimmt. Die Thermokräfte wurden während des ganzen Versuchs alle zweieinhalb Minuten an einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat abgelesen. Beobachtet wurde in dem Temperaturgebiet von etwa 830° bis 680° C. In Abb. 1 ist ein Beispiel für den

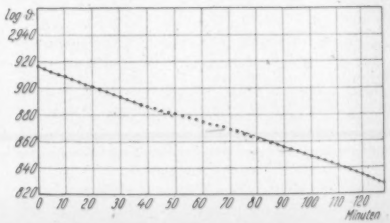

Abb. 1. Abkühlungskurve des Eisens während der magnetischen Umwandlung (Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit).

Verlauf einer Abkühlungskurve während der magnetischen Umwandlung wiedergegeben. Hier ist ebenso wie in unseren früheren Arbeiten der Logarithmus der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, der in der Vor- und Nachperiode einen linearen Verlauf aufweist, woraus hervorgeht, daß auch in diesem Falle das Newtonsche Abkühlungsgesetz gilt. Zur Berechnung der Temperaturänderung infolge der Umwandlung wurde in der gleichen Weise verfahren wie bei unseren früheren Untersuchungen, da die Temperatur während der Reaktion sich auch bei der A_2-Umwandlung linear mit der Zeit ändert.

Die Änderung der Neigung der Geraden (vor und nach der Umwandlung) ist auf die Änderung der spezifischen Wärme infolge der Umwandlung

1) S. Umino, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 1009, 1927.
2) S. Umino, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **18**, 91, 1929.
3) P. Oberhoffer u. W. Grosse, Stahl und Eisen **47**, 576, 1927.
4) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallkunde **26**, 130, 1934.
5) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **36**, 307, 1935; Zeitschr. f. Metallkunde **27**, 90, 1935.

Tabelle I.

Berechnung der Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung.

	Nummer des Versuches				
	1	2	3	4	5
ϑ_1 ..... °C	781,6	797,9	792,5	796,6	797,2
$v_1 = \frac{d\vartheta_1}{dt}$	— 1,40	— 1,52	— 1,44	— 1,48	— 1,46
ϑ_2 ..... °C	703,6	709,0	711,7	709,0	710,6
$v_2 = \frac{d\vartheta_2}{dt}$	— 1,18	— 1,16	— 1,16	— 1,18	— 1,16
$t_2 - t_1$	70,0	77,5	72,5	77,5	77,5
$\vartheta' = \frac{v_1 + v_2}{2}(t_2 - t_1)$ .... °C	— 90,3	— 103,8$_5$	— 94,2$_5$	— 103,1	— 101,5
$\vartheta_2 - \vartheta_1$ ..... °C	— 78,0	— 88,9	— 80,8	— 87,6	— 86,6
$(\vartheta_2 - \vartheta_1) - \vartheta'$ ..... °C	12,3	14,9$_5$	13,4$_5$	15,5	14,9

Mittelwert der Temperaturerhöhung: 14,2°.

zurückzuführen. Die Daten für die fünf ausgeführten Abkühlungsversuche sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Die daraus berechneten Werte für die Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung sind in der letzten Horizontalreihe angegeben.

Man ersieht aus den Versuchen, daß die Temperaturerhöhung infolge der magnetischen Umwandlung, für die sich als Mittelwert aus den fünf Versuchen 14,2° ergibt, verhältnismäßig groß ist.

Die Bestimmung der Wärmekapazität der gesamten Kalorimeteranordnung, die in der gleichen Weise wie früher ausgeführt wurde, ergab eine lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtsleistungen von der Temperatur, so daß für jeden Versuch der für die Mitteltemperatur desselben geltende Wert durch Interpolation ermittelt werden konnte.

Die unter Verwendung dieser Messungen sich ergebenden Werte für die Wärmekapazität

$$K = \frac{E \cdot J}{d\vartheta/dt}$$

sind in kalorischen Einheiten in der Tabelle II für die verschiedenen Versuche angegeben.

b) Berechnung der Wärmetönung.

Die gesamte Wärmemenge, die sich während der magnetischen Umwandlung entwickelt hat, ist nunmehr aus den beiden ermittelten Größen: der Temperaturerhöhung infolge der Umwandlung und der Wärmekapazität der Anordnung berechnet worden (vgl. Tabelle II). In der vorletzten Horizontalreihe der Tabelle II ist die Wärmetönung in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ angegeben.

Tabelle II.

Berechnung der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung.

	Nummer des Versuchs				
	1	2	3	4	5
Gleichgewichtsleistung ..... Watt	549	560	559	560	560
Wärmekapazität ..... cal/Grad	6100	5990	6160	6040	6130
Temperaturerhöhung[1]) ..... °C	12,3	14,9$_5$	13,4$_5$	15,5	14,9
Wärmetönung ..... cal/g	4,1$_5$	4,9$_5$	4,5$_8$	5,1$_7$	5,04
Abweichung vom Mittel in Prozent	— 13,2	+ 3,6	— 4,2	+ 8,2	+ 5,7

Mittelwert der Wärmetönung: 4,8 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

1) Aus Tabelle I.

Die innere Übereinstimmung der fünf Versuche ist zufriedenstellend. Als Mittelwert für die Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung des Eisens ergibt sich somit:

$$Q = 4{,}8\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Resultats von $\pm 0{,}2\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

Die bei der magnetischen Umwandlung auftretende Wärmetönung erstreckt sich über ein sehr großes Temperaturgebiet; die ersten Anzeichen derselben machen sich bei den Abkühlungskurven (vgl. Tabelle I) im allgemeinen bereits oberhalb 790° C bemerkbar, während die letzten noch bei etwa 710° C festzustellen sind. Der gesamte Umwandlungsbereich beträgt hiernach ungefähr 80°.

III. Bestimmung der Wärmetönung der A_3-Umwandlung.

a) Berechnung der Temperaturerhöhung und Ermittlung der Wärmekapazität der Anordnung.

Die Versuche zeigen, daß auch bei dieser Anordnung das Newtonsche Abkühlungsgesetz bis etwa 950° C sicher erfüllt ist. Der Beginn der Umwandlung wird, wie sich aus den einzelnen Versuchen ergibt, im Mittel bei etwa 894° C beobachtet und das Ende bei etwa 870° C (vgl. Abb. 2). Diese Feststellung ist nicht als eine Bestimmung des Umwandlungspunktes aufzufassen, da der Beginn der Umwandlung durch die dynamischen Verhältnisse der Versuchsanordnung bedingt ist. Im Gegensatz zu der magnetischen Umwandlung ist hier ein deutlicher Haltepunkt zu erkennen[2]). Infolgedessen kann zur Berechnung der durch die Wärmetönung hervorgerufenen Temperaturerhöhung nicht die vereinfachte Gleichung (wie bei der magnetischen Umwandlung) benutzt werden, die einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit voraussetzt, sondern es müssen die allgemeinen Gleichungen zugrunde gelegt werden, aus denen zuerst die Abkühlungskonstante a des Newtonschen Gesetzes und die Fläche des Umwandlungsgebietes ermittelt werden muß[3]). Tabelle III enthält die diesbezüglichen Daten; in der letzten Horizontalreihe sind die daraus berechneten Temperaturerhöhungen angegeben. Die hierfür aus den sechs Versuchen gefundenen Werte stimmen sehr gut untereinander überein.

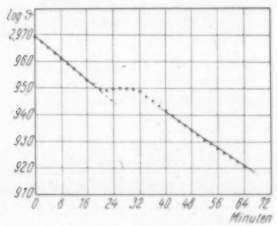

Abb. 2. Abkühlungskurve des Eisens während der A_3-Umwandlung (Abhängigkeit des Logarithmus der Temperatur von der Zeit).

Tabelle III.

Berechnung der Temperaturerhöhung infolge der Wärmetönung bei der A_3-Umwandlung.

	Nummer des Versuchs					
	1	2	3	4	5	6
ϑ_1 ..... °C	896,1	891,9	896,1$_5$	890,2	897,3	893,4
$v_1 = \frac{d\vartheta_1}{dt}$	− 2,05	− 2,07$_5$	− 2,06$_3$	− 2,11$_3$	− 2,12$_5$	− 2,07$_5$
ϑ_2 ..... °C	877,5$_5$	875,3	860,5	874,0	872,2	869,9
$v_2 = \frac{d\vartheta_2}{dt}$	− 1,77$_5$	− 1,82$_5$	− 1,61	− 1,77$_5$	− 1,76	− 1,74
$a \cdot 10^2$	− 1,48	− 1,50$_3$	− 1,26	− 2,07$_5$	− 1,44$_5$	− 1,43$_3$
$\int_{t_1}^{t_2} (\vartheta - \vartheta_0)\, dt$	2871	2647	4635	1922	3289	3281
ϑ_1 ..... °C	− 42,5$_3$	− 39,9	− 58,5	− 39,9	− 47,5	− 47,1
$\vartheta_2 - \vartheta_1$ ..... °C	− 18,5$_3$	− 16,6	− 35,6$_3$	− 16,2	− 25,1	− 23,5
$\Delta\vartheta$ ..... °C	24,0	23,3	22,8$_5$	23,7	22,4	23,6

Mittelwert der Temperaturerhöhung: 23,3°.

Tabelle IV.

Berechnung der Wärmetönung bei der A_3-Umwandlung.

	Nummer des Versuchs					
	1	2	3	4	5	6
Gleichgewichtsleistung ..... Watt	647	644	639	643	645	641
Wärmekapazität ..... cal/Grad	4850	4740	4990	4740	4760	4820
Temperaturerhöhung[1]) ..... °C	24,0	23,3	22,8	23,7	22,4	23,6
Wärmetönung ..... cal/g	6,4$_3$	6,0$_8$	6,2$_9$	6,2$_0$	5,8$_9$	6,2$_9$
Abweichung vom Mittel in Prozent ..	+ 3,8	− 1,9	+ 1,5	± 0	− 5,0	+ 1,5

Mittelwert der Wärmetönung: 6,2 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

1) Aus Tabelle III.

2) Vgl. vor allem F. Wever, Zeitschr. f. anorg. Chem. **162**, 193, 1927; siehe auch K. Honda, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **2**, 69, 1913.

3) Betreffs der Durchführung der Rechnung muß auf die früheren Untersuchungen von W. Jaeger und H. v. Steinwehr (Verhandl. d. Dtsch. Physik. Ges. **5**, 50, 1903) verwiesen werden.

Die zur Ermittlung der Wärmekapazität der gesamten Anordnung für verschiedene Temperaturen bestimmten Gleichgewichtsleistungen $E \cdot J$ haben auch in der Umgebung der A_3-Umwandlung einen linearen Verlauf ergeben.

Die für die Wärmekapazität in Grad ermittelten Werte sind in der Tabelle IV angegeben.

b) Berechnung der Wärmetönung.

Die für die sechs Versuche aus der Wärmekapazität der Anordnung und aus der Temperaturerhöhung während der Umwandlung erhaltenen Werte der Wärmetönung in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$ befinden sich in der vorletzten Horizontalreihe der Tabelle IV.

Die innere Übereinstimmung ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen sehr befriedigend. Als Mittelwert ergibt sich für die Wärmetönung bei der A_3-Umwandlung:

$$Q = 6{,}2\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Resultats von $\pm 0{,}08\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$. Die in der neueren Literatur (siehe oben) hierfür angegebenen Werte befinden sich trotz der erheblich größeren Ungenauigkeit der früheren Messungen und der sich hieraus ergebenden größeren Unsicherheit der Rechnungen mit dem von uns gefundenen in leidlicher Übereinstimmung, was erstens auf die verhältnismäßig große Wärmetönung und zweitens auf das geringe Temperaturgebiet, in dem sich diese Umwandlung vollzieht, zurückzuführen ist. Aus eben diesen Gründen ist auch die Genauigkeit des von uns ermittelten Wertes für die Wärmetönung bei der A_3-Umwandlung größer als bei der magnetischen Umwandlung.

Die bei den bisherigen Messungen angewandte Methode läßt sich bei der A_4-Umwandlung wegen der starken Verdampfung des Eisens in diesen hohen Temperaturen nicht verwenden. Es wird daher über diese Untersuchungen in einer späteren Arbeit gesondert berichtet.

Zusammenfassung.

An einem etwa 18 kg schweren Block aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen (99,97 Proz.) wurden die Wärmetönungen bei der magnetischen (A_2-) Umwandlung und bei der A_3-Umwandlung bestimmt. Für die Wärmetönung der magnetischen Umwandlung, die sich nach diesen Messungen über das Temperaturgebiet von etwa 710° bis 790° C erstreckt, ergab sich:

$$Q = 4{,}8\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Resultats von $\pm 0{,}2\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$. Für die Wärmetönung der allotropen A_3-Umwandlung wurde:

$$Q = 6{,}2\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

mit einem mittleren Fehler des Resultats von $\pm 0{,}08\ \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ gefunden. Der charakteristische Unterschied dieser beiden Umwandlungsarten ist in dem kalorischen Verhalten deutlich zu erkennen.

Berlin-Charlottenburg, im März 1935.

(Eingegangen 26. April 1935.)

Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle.

II. Viermassensysteme.

Von Friedrich Trenkler.

Mit Tafel VII und VIII.

Einleitung.

§ 1. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Eigenschwingungen einiger ebener Molekülmodelle mit vier Massen berichtet. Die Vorrichtung zur Resonanzanregung dieser Schwingungen sowie die Modelltypen — untereinander durch kräftige Federn verbundene und auf langen Stahlstäben befestigte Massen — waren gleich wie die in der ersten über Dreimassensysteme berichtenden Mitteilung[1]). Die Befestigung der Massen auf Stäben, die Translationen und Rotationen des ganzen Systems verhindern und die Schwingungsformen stabilisieren soll, hat außer der schon beschriebenen Störung der langsamen Schwingungen nun überdies den Nachteil, daß die jedem Viermassensystem gestattete Schwingung senkrecht zur Modellebene unterdrückt wird. Es ist übrigens jene Schwingung, die in der Lechnerschen Theorie[2]), deren Ergebnisse zur quantitativen Beschreibung der vorliegenden Versuche benutzt werden, gemäß den Annahmen über die Kraftverteilung die Frequenz Null haben sollte.

Das bereits beschriebene Verfahren zur photographischen Aufnahme der Schwingungsformen mit anfänglich ruhendem und dann bewegtem Film ist nun so weit verbessert worden, daß die Aufnahmen reproduzierbar sind. Einige Beispiele solcher Aufnahmen sind in den beigefügten Tafeln zusammengestellt. Die Klarheit dieser Bilder ist der erwähnten Stabilisierung der

1) F. Trenkler, Physik. Zeitschr. **36**, 162, 1935.
2) F. Lechner, Wiener Ber. (IIa) **141**, 633, 1932.

Schwingungsformen durch die Stahlstäbe zu verdanken, deren Nachteile allerdings mit in Kauf genommen werden müssen. Die amerikanischen Autoren[1]), die über ähnliche Versuche, jedoch mit an Gummischnüren aufgehängten Massen berichten, klagen sehr über die dabei auftretenden Schwierigkeiten, die manchmal sogar die Deutung der Ergebnisse unsicher machen.

Die für die Diskussion der Ergebnisse nötigen Figuren im Text wurden aus Gründen der Zweckmäßigkeit so wie in Mitteilung I durch Nachzeichnen der mit einem Projektionsapparat stark vergrößerten Schwingungsaufnahmen und nachträgliche Verkleinerung im Druckverfahren hergestellt.

Die axialsymmetrische Sternform $\left(\text{Molekülbeispiel: } \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>C=O\right)$.

§ 2. Die Schwingungsformen eines solchen Modells (vgl. die Fig. 1 der Tafel) wurden zuerst von Mecke[2]) angegeben und später von Kohlrausch-Pongratz[3]), ebenfalls für ein Valenzkraftsystem, aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet (Symmetriegruppe C_{2v}). Von den zu erwartenden sechs Schwingungsformen sind die fünf ebenen Formen in Fig. 1 rechts schematisch gezeichnet; die Pfeile geben die Richtung der Bewegung beim Durchgang des Massenpunktes durch die Ruhelage an; die Bezeichnung ω_1 bis ω_5 entspricht der von Kohlrausch-Pongratz verwendeten. Links sind die beobachteten Schwingungskurven der vier Massenpunkte sowie die Formen des im Augenblick der größten Schwingungsweite verzerrten Modells gezeichnet, die aus den Amplituden und Phasendifferenzen der photographierten Kurven zu rekonstruieren sind. Man vergleiche dazu die Fig. 2, 3, 4, 5 der Tafel. Der Doppelpfeil gibt die Anregungsrichtung an, der gestrichelte Pfeil zeigt die Richtung des Filmtransports.

Wie die Fig. 1 zeigt, entsprechen die beobachteten Schwingungsformen im wesentlichen der Erwartung; nur bei den langsamen Deformationsschwingungen ω_3 (symmetrisch) und ω_5 (antisymmetrisch) treten die bereits vom Dreimassenmodell her bekannten Störungen auf: die Massenpunkte bewegen sich nicht auf Geraden senkrecht zur Valenzrichtung, sondern auf gekrümmten Bahnen; auch die Frequenzhöhen zeigen (vgl. weiter unten) stärkere Abweichungen von den erwarteten Werten.

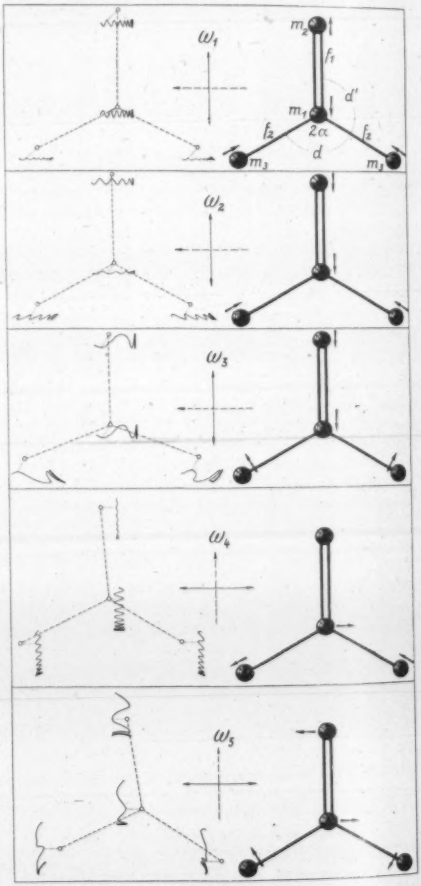

Fig. 1. Schwingungsformen des axialsymmetrischen Sternmodells.

Von großem Interesse ist die sehr kleine Bewegung der Spitzenmasse bei ω_4 und der Seitenmassen bei ω_1. Ersteres hat zur Folge, daß die zugehörige Frequenz ω_4 nahezu gleich der Frequenz der unsymmetrischen Valenzschwingung

1) C. F. Kettering, L. W. Shutts u. D. H. Andrews, Phys. Rev. **36**, 531, 1930; D. H. Andrews u. J. W. Murray, Journ. Chem. Phys. **2**, 634, 1934; A. B. F. Duncan u. J. W. Murray, Journ. Chem. Phys. **2**, 636, 1934; D. E. Teets u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **3**, 175, 1935; J. W. Murray, V. Deitz u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **3**, 180, 1935.

2) R. Mecke, Leipziger Vorträge, S. 50, 1931; ferner Hand- und Jahrbuch der chem. Phys. **9**/II, 377, 1934; in diesem Artikel ist die Form für ω_1 unrichtig wiedergegeben.

3) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **27**, 176, 1934.

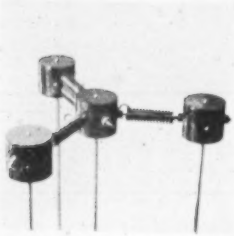

Fig. 1. Das Azetonmodell.

Fig. 2. ω_1-Schwingung des Azetonmodells.

Fig. 3. ω_2-Schwingung des Azetonmodells

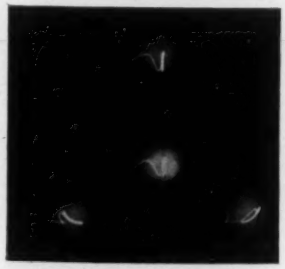

Fig. 4. ω_3-Schwingung des Azetonmodells.

Fig. 5. ω_4-Schwingung des Azetonmodells.

des Dreimassenmodells wird, das nach Entfernung der Doppelbindung überbleibt. [ω_4 in $H_3C \cdot CO \cdot CH_3$ gleich 1066 cm^{-1}, ω_3 in $H_3C \cdot (CH_2) \cdot CH_3$ gleich 1053 cm^{-1}.] Letzteres hat zur Folge, daß fast die ganze Schwingungsenergie in der Schwingung der doppelt gebundenen Gruppe steckt und daß ω_1 daher mit Recht als „Frequenz der Doppelbindung" bezeichnet wird. Es wird dadurch auch unmittelbar verständlich, daß im Molekül $R \cdot H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ mit $R = C_n \cdot H_{2n+1}$ dieselbe CO-Frequenz ω_1 beobachtet wird wie in Azeton $H_3C \cdot CO \cdot CH_3$; denn die CH_2-Gruppen, die die Kopplung zwischen CO und R besorgen, nehmen an der ω_1-Schwingung fast nicht teil und werden um so weniger imstande sein, Energie in die Seitenketten zu übertragen, als ihre ohnedies geringfügige Bewegung nahezu senkrecht (110°) zu der nach R führenden Bindung erfolgt.

§ 3. Die Frequenzhöhen der Schwingungsformen ω_1 bis ω_5. Nach Lechner (l. c.) sind die Frequenzen des vorliegenden Modells nach folgenden Gleichungen zu berechnen:

$$\left.\begin{aligned}
n_4^2 n_5^2 &= f_2 \cdot d' \cdot A \\
n_4^2 + n_5^2 &= f_2 \cdot B + d' \cdot C \\
n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot f_2 \cdot E \\
&\quad + (2d + d') \cdot (f_1 \cdot F + f_2 \cdot G) \\
n_1^2 n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot f_2 \cdot (2d + d') \cdot D \\
n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= f_1 \cdot H + f_2 \cdot I + (2d + d') \cdot K .
\end{aligned}\right| \quad (1)$$

Darin bedeutet:

$$A = \frac{4}{m_1}\left[\frac{1}{m_3}(1+\cos\alpha) + \frac{1}{m_2}\sin^2\alpha\right] + \frac{1}{m_3}\left(\frac{2}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right),$$

$$B = K = \frac{2}{m_1}\sin^2\alpha + \frac{1}{m_3},$$

$$C = \frac{2}{m_1}(1+\cos\alpha)^2 + \frac{2}{m_2} + \frac{1}{m_3},$$

$$D = \frac{1}{m_3}\left(\frac{1}{\mu_1}\cdot\frac{1}{m_3} + \frac{2}{m_1}\cdot\frac{1}{m_2}\right),$$

$$E = \frac{1}{\mu_1}\cdot\frac{1}{m_3} + \frac{2}{m_1}\cdot\frac{1}{m_2}\cos^2\alpha,$$

$$F = \frac{1}{\mu_1}\cdot\frac{1}{m_3} + \frac{2}{m_1}\cdot\frac{1}{m_2}\sin^2\alpha,$$

$$G = \frac{1}{m_3}\cdot\left(\frac{2}{m_1} + \frac{1}{m_3}\right),$$

$$H = \frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

$$I = \frac{2}{m_1}\cos^2\alpha + \frac{1}{m_3}.$$

Demnach sind ω_4 und ω_5 von f_1 unabhängig, der Winkel 2α bleibt bei diesen Formen unverändert; ferner haben die Frequenzen ω_1, ω_2, ω_3 für 2α denselben Wert wie für $(2\pi - 2\alpha)$, da sie nur von den Quadraten der Winkelfunktionen abhängen.

Um zu prüfen, wie weit die Theorie mit dem Experiment übereinstimmt, wurden zunächst an zwei Modellen mit Doppelbindung und den Valenzwinkeln $2\alpha = 60°$ bzw. $2\alpha = 120°$ die Seitenmassen variiert ($m_1 : m_3 = 1:0{,}4,\ 1:0{,}95,\ 1:2{,}4,\ 1:\infty$, letzteres dadurch verwirklicht, daß die Massen m_3 fixiert wurden) und der Einfluß dieser Variation auf die Frequenzhöhen einerseits beobachtet, andererseits berechnet. Die Zahlenwerte für f_1, f_2, d, d' wurden experimentell so bestimmt, wie es schon in Mitteilung I beschrieben wurde. In Tabelle I sind die berechneten den beobachteten Frequenzwerten gegenübergestellt und die prozentualen Fehler $\xi = \frac{\omega_{ber} - \omega_{beob}}{\omega_{ber}}$ angegeben.

Tabelle I.

Einfluß der Variation der Seitenmassen m_3 auf die Frequenzhöhen des axialsymmetrischen Sternmodells mit Doppelbindung und $2\alpha = 60°$ bzw. $2\alpha = 120°$.

	m_3	Berechnet					Beobachtet					Fehler				
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
$2\alpha = 60°$	218	2771	1746	768	2089	827	2800	1720	700	2100	760	−1,0	+1,5	+8,9	−0,5	+ 8,1
	513	2644	1370	518	1581	674	2680	1350	470	1540	620	−1,4	+1,5	+9,3	+2,6	+ 8,0
	1325	2570	1138	331	1320	519	2600	1120	300	1340	480	−1,2	+1,6	+9,4	−1,5	+ 7,5
	∞	2545	938	0	1153	295	2600	970	0	1130	260	−1,8	−3,4	—	+2,0	+11,8
$2\alpha = 120°$	218	2505	1796	831	2365	762	2490	1820	760	2380	700	+0,6	−1,3	+8,5	−0,6	+ 8,2
	513	2421	1301	573	1930	620	2440	1290	530	1920	570	−0,8	+0,8	+7,5	+0,5	+ 8,1
	1325	2409	946	424	1705	502	2400	920	390	1680	460	+0,4	+2,8	+8,0	+1,5	+ 8,4
	∞	2399	684	0	1592	344	2400	700	0	1600	320	0	−2,3	—	−0,5	+ 7,0

$m_1 = 548$, $m_2 = 524$; $f_1 = 15{,}31 \cdot 10^6$, $f_2 = 8{,}15 \cdot 10^6$; $d' = 0{,}49 \cdot 10^6$, $d = 0{,}424 \cdot 10^6$.

Die Tabelle zeigt, daß die Theorie zur quantitativen Beschreibung des Versuches bezüglich der hohen Valenzfrequenzen hinreicht; die Fehler ξ_1, ξ_2, ξ_4 halten sich innerhalb erlaubter Grenzen. Bei den Deformationsfrequenzen dagegen tritt, ebenso wie bei den Dreimassenmodellen, stärkere

Abweichung ein, nur sind hier und bei allen verzweigten Modellen (vgl. Tabelle II und III) die beobachteten Frequenzen gegenüber der Rechnung um rund 10 Proz. zu niedrig, während sie bei den Dreimassen- und den unverzweigten Viermassenmodellen um rund 10 Proz. zu hoch sind. Inwiefern diese Abweichungen mit der Störung der Schwingungsform zusammenhängen, ist quantitativ schwer anzugeben; anzunehmen ist aber, daß diese Fehler auf die Unvollkommenheiten des Modells und nicht der Theorie zurückzuführen sind.

Als wesentliches Ergebnis ist die geringe Empfindlichkeit der Frequenz ω_4 gegenüber der Veränderung der Seitenmassen hervorzuheben: Ist einmal m_3 ungefähr gleich der Mittelmasse m_1, dann bewirkt selbst die Erhöhung der Seitenmasse auf $m_3 = \infty$ bei $2\alpha = 60°$ nur eine Erniedrigung von ω_1 um 4 Proz., bei $2\alpha = 120°$ gar nur um 1 Proz. Man kommt damit tatsächlich zu dem von Kohlrausch aus den Ramanspektren von Körpern mit Karbonylgruppe abgeleiteten Ergebnis, daß für eine Änderung in der Höhe der $C{:}O$-Frequenz nicht die Massen der Substituenten X und Y im Molekül $X \cdot CO \cdot Y$ maßgebend sind, sondern im wesentlichen deren konstitutiver Einfluß auf die Festigkeit der CO-Bindung, gemessen durch den Wert von f_1.

§ 4. Der Übergang zum zentrischsymmetrischen Viermassensystem soll anHand eines Modells mit drei gleichen Außenmassen ($m_3 = m_2$) und gleichen Federn ($f_1 = f_2$) durchgeführt werden, bei dem durch Variation des Valenzwinkels das axialsymmetrische Modell ($2\alpha \neq 120°$) in das zentrischsymmetrische ($2\alpha = 120°$) stetig übergeführt werden kann. Für gleiche Federkräfte und Außenmassen vereinfachen sich die Gleichungen (1) insofern, als die in n^2 kubische Gleichung in das Produkt einer in n^2 quadratischen und einer linearen Gleichung $n^2 = \frac{f}{m_2}$ aufspaltet; die zugehörige Frequenz ω_2 ist also eigentümlicherweise vom Valenzwinkel und von der Größe der Zentralmasse unabhängig und gehorcht derselben Frequenzgleichung wie die symmetrische Valenzschwingung eines linearen symmetrischen Dreimassenmodells. Das Ergebnis von Rechnung und Beobachtung ist zahlenmäßig in Tabelle II enthalten und graphisch in Fig. 2 wiedergegeben; die ausgezogenen Kurven entsprechen der Rechnung, die Ringe und Sternchen der Beobachtung.

Tabelle II.

Einfluß der Valenzwinkeländerung bei einem axialsymmetrischen Sternmodell mit gleichen Außenmassen und gleichen Federn.

2α	Berechnet					Beobachtet					Fehler				
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
60°	2874	1204	508	1815	775	2840	1215	460	1780	720	+1,2	−0,9	+9,5	+1,9	+7,1
120°	2432	1207	600	2431	599	2450	1220	540	2450	540	−0,7	−1,1	+10,0	−0,8	+9,8
180°	2169	1204	673	2638	520	2140	1210	620	2600	480	+1,3	−0,5	+7,9	+1,4	+7,7
240°	2432	1207	600	2341	492	2400	1200	550	2340	450	+1,3	+0,6	+8,3	0	+8,4
300°	2874	1204	508	1666	478	2830	1210	470	1700	440	+1,5	−0,5	+7,5	−2,0	+7,9

$m_1 = M = 280$; $m_3 = m_2 = m = 513$; $f_1 = f_2 = 8{,}15 \cdot 10^5$; $d' = d = 0{,}424 \cdot 10^6$.

Tabelle II und Fig. 2 zeigen, daß sich die beobachteten Valenzfrequenzen ω_1, ω_2, ω_4 durch die Gleichungen 1 gut darstellen lassen, während die Deformationsfrequenzen Abweichungen zeigen und in Übereinstimmung mit dem in § 3 Gesagten zu niedrig im Vergleich zur Rechnung liegen. Aus Fig. 2 ergibt sich, daß für $2\alpha = 233°$ eine zufällige Entartung der zu ω_1 und ω_4 gehörigen Schwingungsformen eintritt, denen dann gleiche Frequenzwerte entsprechen; das Modell mit $2\alpha = 240°$ zeigte beim Übergang von $\omega_1 = 2400$ nach $\omega_4 = 2340$ noch Spuren dieser Entartung, doch war die Stabilität der entarteten Form gering.

Für $2\alpha = 120°$ tritt im Modell mit gleichen Federn und gleichen Außenmassen notwendige Entartung als Folge der Erreichung eines höheren Symmetriegrades (Übergang von C_{2v} nach D_{3h}) ein, das Modell wird zentrischsymmetrisch. Die zu den Frequenzen ω_1 und ω_4 sowie ω_3 und ω_5 gehörenden Schwingungsformen entarten und

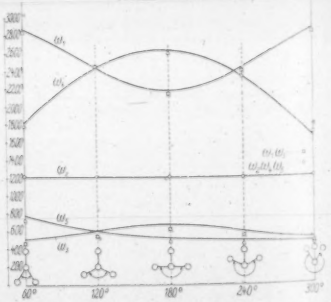

Fig. 2. Die Abhängigkeit der Frequenzen vom Winkel im Sternmodell.

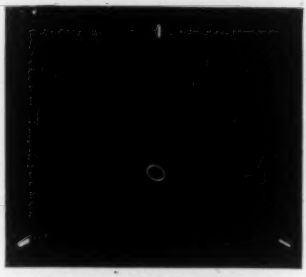

Fig. 6. Entartete Valenzschwingung des zentrisch-symmetrischen Sternmodells.

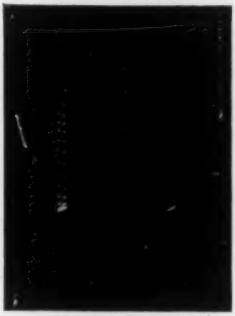

Fig. 7. ω_1-Schwingung der Viererkette in *Trans*-Form.

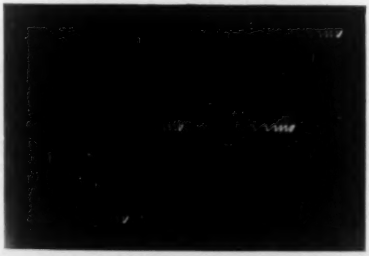

Fig. 8. ω_4-Schwingung der Viererkette in *Trans*-Form.

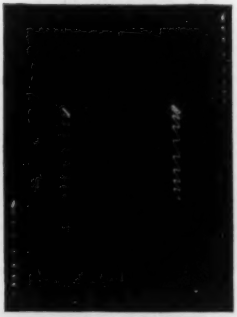

Fig. 9. ω_2-Schwingung der Viererkette in *Trans*-Form.

Fig. 10. Die Schwingungsform $\omega_2 = 2\omega_3$ bei der Viererkette in *Cis*-Form.

erreichen gleiche Frequenzwerte, wie die Fig. 2 zeigt. Der Diskussion dieses Falles ist der nächste Abschnitt gewidmet.

Das zentrischsymmetrische Viermassensystem (Molekülbeispiel: CO_3 — Ion).

§ 5. Lechner (l. c.) gibt folgende Frequenzgleichungen an (M = Zentral-, m = Außenmasse):

$$\left.\begin{aligned} n_2^2 &= \frac{f}{m}, \\ n_{1,4}^2 \cdot n_{3,5}^2 &= \frac{f}{m} \cdot \frac{3d}{m} \cdot \frac{M+3m}{M}, \\ 2\,(n_{1,4}^2 + n_{3,5}^2) &= \left(\frac{f}{m} + \frac{3d}{m}\right) \cdot \frac{2M+3m}{M}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

ω_2 entspricht der Pulsationsschwingung, bei der M in Ruhe ist und alle m sich gleichphasig radial bewegen; $\omega_{1,4}$ und $\omega_{3,5}$ sind zweifach entartet, ersteres eine Valenz-, letzteres eine Deformationsschwingung. Voraussagen über die Schwingungsformen bei Entartung lassen sich durch den gedanklichen Übergang vom axialsymmetrischen zum zentrischsymmetrischen Modell gewinnen, wie dies im folgenden am Beispiel der $\omega_{1,4}$-Valenzschwingung ausgeführt werden soll.

Geht man vom axialsymmetrischen Modell der Fig. 1 zum zentrischsymmetrischen über, so werden alle Bindungen ununterscheidbar. Daher muß die in Fig. 1 für ω_4 gezeichnete Schwingungsform ein und dieselbe Frequenz besitzen, gleichgültig, welche der drei Außenmassen dabei in Ruhe bleibt. Das Modell muß daher auch zwei dieser Schwingungsformen gleichzeitig ausführen können, ohne daß sich die Frequenz ändert; es lassen sich aber stets zwei solche Bewegungen wählen, daß sie zusammengesetzt die zu ω_1 gehörige Schwingungsform liefern. Damit ist gezeigt, daß ω_4 und ω_1 miteinander entarten, d. h. daß sie zur gleichen Frequenz führen müssen und daher untereinander überlagert sein können, ohne daß eine Frequenzänderung eintritt. Setzt man nun ω_1 mit einer Schwingungsform ω_4, bei der (Fig. 1) die Spitzenmasse völlig in Ruhe ist, zusammen, so werden die Außenmassen in radialer Richtung zu einer geradlinigen Bewegung angeregt, während die Mittelmasse eine Flächenbahn beschreibt, wenn nicht die Phasendifferenz der Komponenten gerade Null ist. Sind die Amplituden der Mittelmasse in beiden Teilschwingungen gleich groß, die Richtungen senkrecht aufeinander und die Phasendifferenz $= \frac{\pi}{2}$, dann ist die resultierende Bahn der Zentralmasse ein Kreis.

Aus den so gegebenen Bedingungen lassen sich leicht die notwendigen Amplituden der Außenmassen für die Teilschwingungen und weiter ihre resultierenden Amplituden und Phasendifferenzen berechnen. Umläuft die Zentralmasse einen Kreis mit dem Durchmesser a, dann müssen die Außenmassen die Amplituden $\frac{2}{3} \cdot \frac{M}{m} \cdot a$ haben und ihre radial gerichtete geradlinige Bahn mit der gegenseitigen Phasendifferenz $\frac{2\pi}{3}$ durchlaufen.

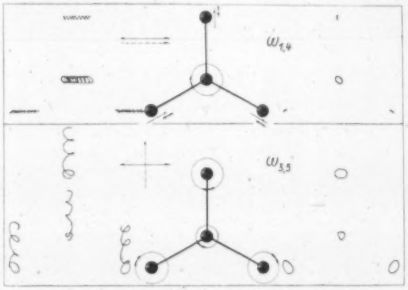

Fig. 3. Die entarteten Schwingungsformen des zentrisch-symmetrischen Sternmodells.

Die obere Hälfte der Fig. 3 bezieht sich auf die entartete Valenzschwingung mit der Frequenz $\omega_{1,4}$. In dieser Figur sind rechts die Aufnahmen mit ruhendem, links die Aufnahmen mit bewegtem Film nachgezeichnet. Die daraus ableitbaren Aussagen über Phase, Amplitude und Bahn der Massenpunkte sind in der Mitte der Figur am Modell dargestellt. Als Amplituden der Außenmassen wurden am Film mit dem Meßmikroskop bestimmt: $a_2 = 1{,}065$, $a_3 = 1{,}104$, $a_4 = 1{,}038$; im Mittel $\bar{a} = 1{,}069$ mm. Für die Mittelmasse, deren Bahn infolge Bevorzugung einer Anregungsrichtung elliptisch ist (vgl. Fig. 6 der Tafel), wurde 1,293 für die kürzere, 1,818 für die längere Ellipsenachse gemessen; das Mittel ist $a = 1{,}555$ mm. Die Innenmasse ist $M = 541$, die Außenmassen $m = 513$. Somit sollten die letzteren die Amplitude $\frac{2}{3} \cdot \frac{541}{513} \cdot 1{,}555 = 1{,}094$ haben, wogegen $\bar{a} = 1{,}069$ beobachtet wurde. Für die Phasendifferenzen ergaben sich statt des erwarteten Wertes von 120° die Werte: 124° 22′, 121° 34′ und 114° 04′.

Die untere Hälfte der Fig. 3 bezieht sich auf die entartete Deformationsschwingung $\omega_{3,5}$. Wäre bei der zu ω_3 gehörigen Schwingungsform der Fig. 1 die Spitzenmasse in Ruhe, dann würde eine dem vorhergehenden Fall ganz ähnliche Überlegung ergeben, daß beim Übergang zum zentrischsymmetrischen Modell zwei passend

zusammengesetzte, zur selben Frequenz ω_3 gehörige Formen zur Form ω_5 führen, daß also ω_3 und ω_5 entarten. Die Zusammensetzung zweier Formen ω_3 und ω_5 würde zu einer entarteten Schwingung führen, bei der die Außenmassen geradlinige Bahnen senkrecht zur Valenzrichtung beschreiben und wieder ganz bestimmte Phasendifferenzen $\left(\frac{2\pi}{3}\right)$ und Amplituden $\left(\frac{2}{3}\cdot\frac{M}{m}\cdot a\right)$ haben müssen, wenn die Bahn der Mittelmasse ein Kreis mit dem Durchmesser a sein soll.

Die Beobachtung (vgl. Fig. 3) ergab für die Außenmassen jedoch elliptische Bahnen, die mit Phasendifferenzen von ungefähr $\frac{2\pi}{3}$ durchlaufen werden, und für die Mittelmasse eine Bahnkurve, die einem gleichseitigen Dreieck mit abgerundeten Ecken gleicht und kleineren mittleren Bahndurchmesser hat als die Außenbahnen. Wie weit diese Versuchsergebnisse auf den Umstand zurückzuführen sind, daß bei der Schwingung ω_3 in Fig. 1 die Spitzenmasse nicht in Ruhe ist, daß weiter die Bevorzugung der Anregungsrichtung sich hier stärker bemerkbar machen wird als bei der schnellen Valenzschwingung $\omega_{1,4}$ und daß endlich mit schwer zu beurteilenden Störungen durch die tragenden Stäbe zu rechnen ist, bleibe dahingestellt.

Unverzweigte Kettenmodelle in Zickzackform

(Molekülbeispiel: *Trans*-Dichloräthylen

).

§ 6. Die Schwingungsformen wurden für ein Valenzkraftsystem von Kohlrausch-Köppl[1]) aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet. Diese Formen sind in Fig. 4 rechts wieder schematisch eingetragen, während links die beobachteten Formen und die daraus ableitbaren Verzerrungen des Modells im Augenblick der größten Elongationen gezeichnet sind. Das Modell hatte vier annähernd gleiche Massen und drei gleichstarke Federn; α war 60°. Die Frequenzbezeichnungen ω_1 bis ω_5 der in der Ebene erfolgenden Schwingungen entsprechen den von O. Paulsen[2]) gewählten, die bei der Diskussion der Ramanspektren disubstituierter Äthylenderivate verwendet wurden. Danach gehören ω_1 und ω_2 zu symmetrischen Valenzschwingungen, ω_3 zur symmetrischen Deformationsschwingung, während ω_4 und ω_5 zur antisymmetrischen Valenz- bzw. Deformationsschwingung gehören. Zu den Formen ω_1, ω_4, ω_2 vgl. auch die Fig. 7, 8, 9 der Tafel.

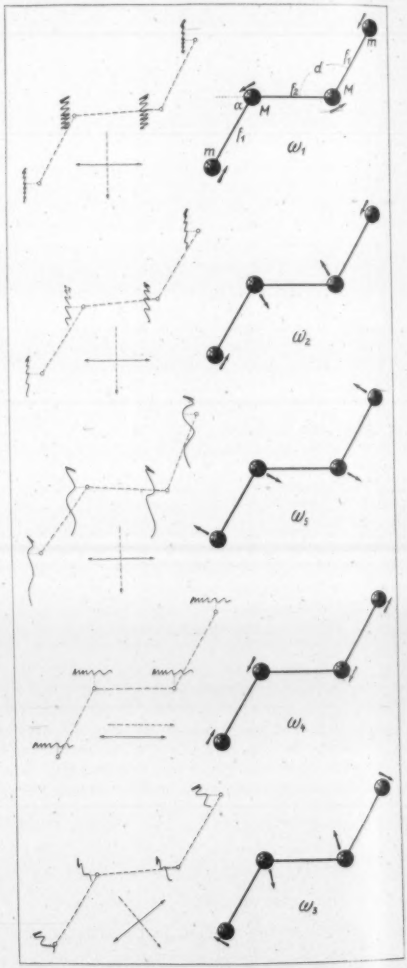

Fig. 4. Die Schwingungsformen der zickzackförmigen Viermassenkette.

1) K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, Zeitschrift f. phys. Chem. (B) **26**, 209, 1934.

2) O. Paulsen, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **28**, 123, 1935.

Die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung ist zufriedenstellend; nur die symmetrische Deformationsschwingung ω_3 weist Abweichungen auf, die zum Teil auf die endliche Größe der Amplituden, zum Teil auf die Störung durch die tragenden Stäbe zurückzuführen sein dürften.

§ 7. Die Frequenzhöhen. Die Lechnerschen Formeln für die Frequenzen der *Trans*-Form der Viererketten lauten:

$$\left.\begin{aligned} n_4^2 &= f_1 \cdot H\,, \\ n_5^2 &= d \cdot H\,, \\ n_1^2 n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot 2f_2 \cdot d \cdot L \cdot N \cdot O\,, \\ n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot 2f_2 \cdot Q \\ &\quad + f_1 \cdot d \cdot P + 2f_2 \cdot d \cdot S\,, \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= f_1 \cdot H + 2f_2 \cdot N + d \cdot O\,. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Darin bedeutet:

$$H = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}\,, \qquad P = H \cdot O - 4N^2 \sin^2\alpha\,,$$

$$L = \frac{1}{m}\,, \qquad Q = N(H - N\cos^2\alpha)\,,$$

$$N = \frac{1}{M}\,, \qquad R = N(H - N\sin^2\alpha)\,,$$

$$O = \frac{1}{\mu} + \frac{4}{M}(1+\cos\alpha)\,, \qquad S = N(O - N\sin^2\alpha)\,.$$

Diese Gleichungen besagen unter anderm, daß bei den unsymmetrischen Schwingungen ω_4 und ω_5 die Mittelfeder f_2 unbeansprucht bleibt, daß bei ω_4 sämtliche Winkel erhalten bleiben und daß ω_5 zu einer reinen Deformationsschwingung gehört, bei der sich auch die Federn f_1 nicht betätigen. All das steht in Übereinstimmung mit den aus Symmetrieüberlegungen abgeleiteten und am Modell beobachteten Schwingungsformen (Fig. 4) eines Valenzkraftsystems. ω_1 gehört in Äthylenderivaten zur sogenannten „$C:C$-Frequenz"; die Form entsteht, wenn man die Außenfedern drückt und die innere Doppelfeder gleichzeitig spannt. Das Modell zeigt, daß im Fall einer zentralen Doppelbindung die Amplituden der Außenmassen relativ zu denen der Innenmassen bei ω_1 noch merklich geringer werden, als dies in Fig. 4 (Fall dreier gleicher Federn) zu sehen ist; damit hängt die bekannte Unempfindlichkeit der $C:C$-Frequenz gegen Belastung des Äthylens durch schwere Substituenten zusammen.

Die Eignung der Gleichungen von Lechner zur Beschreibung der Frequenzhöhe wurde an zwei Reihen von Ketten geprüft, einmal mit einfacher, das andere Mal mit doppelt so starker Mittelfeder, wobei die Außenmassen beide Male in gleicher Weise variiert wurden. Tabelle III enthält die Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Werte.

Tabelle III.

Einfluß der Variation der Seitenmassen auf die Frequenzhöhen des Zickzackmodells mit einfacher und doppelter Mittelfeder.

	m	Berechnet					Beobachtet					Fehler				
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
Einfache Mittelfeder	218	2316	1571	709	2197	501	2300	1560	670	2190	670	+0,7	+0,7	+5,5	+0,3	−33,7
	513	1977	1436	546	1691	386	1980	1460	520	1660	500	−0,2	−1,7	+4,8	+1,8	−29,8
	1325	1871	1300	381	1405	320	1900	1280	360	1400	440	−1,6	+1,5	+5,5	+0,4	−36,4
Doppelte Mittelfeder	218	2522	1965	756	2190	537	2550	1940	720	2190	700	−1,1	+1,3	+4,8	0	−30,4
	513	2415	1594	585	1684	413	2400	1620	550	1660	540	−1,9	−1,6	+6,0	+1,4	−30,8
	1325	2390	1367	408	1394	342	2400	1340	390	1370	460	−0,4	+2,6	+4,4	+1,7	−34,5

$M = \frac{527}{536}$; $\quad f_1 = 8{,}15 \cdot 10^6$, $\quad f_2 = \frac{8{,}15 \cdot 10^6}{15{,}31 \cdot 10^6}$; $\quad d = \frac{0{,}424 \cdot 10^6}{0{,}490 \cdot 10^6}$; $\quad \alpha = 60°$.

Aus den Zahlen der Tabelle III geht hervor, daß die Höhe der Valenzfrequenzen von der Theorie gut angegeben wird und daß die üblichen Abweichungen bei den Deformationsfrequenzen für ω_3 kleiner, für ω_5 jedoch merklich größer als gewöhnlich sind; dabei liegen diese Abweichungen dem Vorzeichen nach systematisch in verschiedener Richtung. Bei der im nächsten Abschnitt zu besprechenden Wannenform des Kettenmodells ist es gerade umgekehrt: dort ist ξ_3 sehr groß und negativ, während ξ_5 relativ klein und positiv ist. Beide Male handelt es sich beim großen negativen Fehler um die Modellschwingung mit der größten Amplitude; ob darin ausschließlich die Ursache für die zu großen Beobachtungswerte zu suchen ist, erscheint jedoch fraglich. Eine gesicherte Erklärung dieses Verhaltens wurde nicht gefunden.

Bezüglich des Übergangs von der einfachen zur doppelten Feder in der Mittelbindung besagen die Werte der Tabelle III: Wie nach der Schwingungsform zu erwarten, wird ω_1 merklich erhöht, während das von f_2 unabhängige ω_4 konstant bleibt. Die Abhängigkeit von der Größe der Außenmassen nimmt im Modell mit Doppelfeder wesentlich ab für ω_1 (Konstanz der $C:C$-Frequenz im Molekülspektrum), nimmt zu für ω_2 und bleibt nahezu die gleiche für ω_3, ω_4 und ω_5.

Unverzweigte Kettenmodelle in Wannenform

(Molekülbeispiel: *Cis*-Dichloräthylen

).

§ 8. Die Schwingungsformen sind in Fig. 5 in der üblichen Art zusammengestellt; rechts die nach den Symmetrieüberlegungen zu erwartenden (vgl. Paulsen, l. c.), rechts die am Modell mit vier gleichen Massen und einfacher Mittelfeder beobachteten Formen.

Eine merkbare Abweichung von der Erwartung zeigt sich nur bei der zur symmetrischen Deformationsfrequenz ω_3 gehörigen Schwingungsform. Hier sollten die Bahnen zweier zur gleichen Außenfeder gehörigen Massen zueinander parallel sein, während sie im Modell fast zueinander senkrecht sind. Die zu ω_5 gehörige Form stellte sich nur ein, wenn man sich ihrer Resonanzstelle von höheren Drehzahlen her näherte; sie konnte nur zu kleinen Amplituden angeregt werden. Näherte man sich der Resonanzstelle von niederen Drehzahlen her, so erschien wegen $2\omega_5 \sim \omega_2$ die Form ω_5 (vgl. Fig. 10 der Tafel). Bei den Modellen mit $M \neq m$ ließ sich der Oberton $2\omega_5$, der auch bei ihnen ungefähr gleich ω_2 war, nicht anregen.

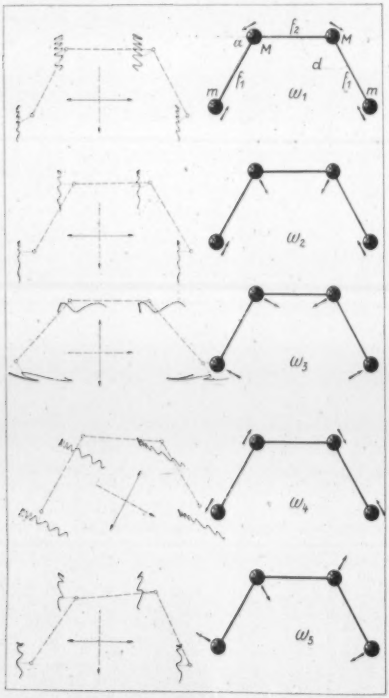

Fig. 5. Die Schwingungsformen des wannenförmigen Viermassenmodells.

§ 9. Die Frequenzhöhen. Lechners Gleichungen zur Berechnung der Kreisfrequenzen lauten:

$$\left.\begin{aligned} n_4^2 n_5^2 &= f_1 \cdot d \cdot P, \\ n_4^2 + n_5^2 &= f_1 \cdot H + d \cdot O, \\ n_1^2 n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot 2 f_2 \cdot d \cdot H \cdot L \cdot N, \\ n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2 &= f_1 \cdot 2 f_2 \cdot Q \\ &\quad + f_1 \cdot d \cdot H^2 + 2 f_2 \cdot d \cdot R, \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= (f_1 + d) \cdot H + 2 f_2 \cdot N. \end{aligned}\right| \quad (4)$$

Die Konstanten haben die gleiche Bedeutung wie bei den Gleichungen 3 (§ 7). In Tabelle IV sind die berechneten und beobachteten Frequenzwerte für zwei Wannenmodelle mit einfacher und doppelter Mittelfeder und variierten Außenmassen zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist bei den Valenzfrequenzen gut, für die Deformationsfrequenzen schlecht. Es ist, wie bereits in § 7 erwähnt, nunmehr ω_3, das sehr starke negative Abweichungen ξ_3 aufweist.

Bezüglich des Überganges von der einfachen zur doppelten Feder der Mittelbindung ergibt sich ebenso wie im *Trans*-Modell des § 7: ω_1 wird merklich erhöht, ω_4 bleibt unverändert. Die Abhängigkeit von der Größe der Außenmassen nimmt für ω_1 ab, für ω_2 zu und bleibt die gleiche für ω_3, ω_4 und ω_5.

Um endlich bezüglich des Überganges von der *Trans*- zur *Cis*-Form, der für viele Fragen der Molekülspektroskopie (Unterscheidung von isomeren Äthylenderivaten, freie Drehbarkeit bei Äthanderivaten usw.) von Wichtigkeit ist, eine Übersicht über das Verhalten der Frequenzen zu geben, sind in Fig. 6 die Rechnungswerte der Tabellen III und IV graphisch zusammengestellt. Die zu den *Trans*-Formen gehörigen ω-Werte sind durch volle, die zu den *Cis*-Formen gehörigen durch gestrichelte Kurven verbunden. Ordinate ist ω, Abszisse die reziproke Außenmasse $\frac{1}{m}$. Links die Fälle mit einfacher Mittelfeder (Äthanderivate), rechts mit doppelter Mittelfeder (Äthylenderivate).

Den größten Unterschied weisen beim Übergang von *Trans* nach *Cis* die Deformationsfrequenzen auf, deren Größenverhältnis sich umkehrt; allerdings ist ω_5 in *Trans* raman-inaktiv. Die geringste Änderung weist ω_1 auf, das im Fall der Doppelfeder in *Cis* und *Trans* fast identisch

Tabelle IV.

Einfluß der Variation der Seitenmassen auf die Frequenzhöhen des Wannenmodells mit einfacher und doppelter Mittelfeder.

	m	Berechnet					Beobachtet					Fehler				
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
Einfache Mittelfeder	218	2288	1555	432	2210	785	2300	1540	580	2200	750	−0,5	+1,0	−34,3	+0,5	+4,4
	513	1952	1375	287	1730	678	2000	1400	400	1720	640	−2,5	−1,8	−39,4	+0,6	+5,6
	1325	1875	1163	185	1470	583	1870	1140	250	1460	560	+0,3	+2,0	−35,1	+0,7	+4,0
Doppelte Mittelfeder	218	2528	1920	464	2210	838	2550	1900	640	2200	800	−0,9	+1,0	−37,8	+0,5	+4,5
	513	2422	1501	312	1728	722	2480	1460	420	1700	700	−2,0	+2,7	−34,6	+1,6	+3,0
	1325	2369	1221	200	1474	628	2400	1240	260	1480	600	−0,2	−1,6	−30,0	−0,4	+4,4

$M = \frac{527}{536}$; $f_1 = 8{,}15 \cdot 10^6$, $f_2 = \frac{8{,}15 \cdot 10^6}{15{,}31 \cdot 10^6}$; $d = \frac{0{,}424 \cdot 10^6}{0{,}490 \cdot 10^6}$; $\alpha = 60°$.

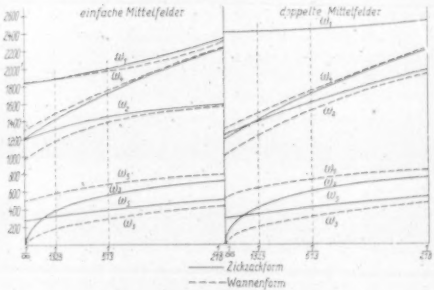

Fig. 6. Vergleich der Frequenzen für Zickzack- und Wannenform.

ist. ω_2 und ω_4 zeigen insbesondere für schwere Substituenten (Außenmassen) Unterschiede: ω_4 (in *Trans* raman-inaktiv) wächst, beim Übergang nach *Cis*, ω_2 nimmt ab. Abgesehen von der Linienzahl ändert sich also, besonders bei schwereren Außenmassen, auch die Linienlage im Schwingungsspektrum beim Übergang von *Trans* nach *Cis* hinreichend, um eine Unterscheidbarkeit beider Formen zu gewährleisten.

§ 10. Kettenmodelle mit doppelten Außenfedern (Molekülbeispiel: Butadien $H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2$ in *Cis*- und *Trans*-Form). Es wurde je ein *Trans*- und *Cis*-Modell mit doppelten Außenfedern, einfacher Mittelfeder und gleich schweren Massen untersucht. In Tabelle V sind die Beobachtungs- und Rechenergebnisse für die Frequenzwerte denen des Modells mit doppelter Mittelfeder (vgl. Tabelle III und IV) gegenübergestellt. Von der Angabe der Fehler ξ wurde abgesehen, da sie sich ganz ähnlich wie bei den andern untersuchten Kettenmodellen verhalten.

Tabelle V.

Vergleich der Frequenzwerte von *Cis*- und *Trans*-Modellen mit doppelter Mittelfeder bzw. doppelten Außenfedern.

	Modell	*Trans*-Form					*Cis*-Form				
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
Beobachtet	$m-M=M-m$	2460	1620	550	1660	540	2480	1460	420	1700	700
	$m-M=M-M=m$[1]) ..	2450	1520	550	2320	510	2400	1490	400	2340	700
Berechnet	$m-M=M-m$	2415	1594	585	1684	413	2422	1501	312	1728	722
	$m-M=M-M=m$[1]) ..	2438	1568	585	2331	412	2427	1505	308	2332	730

[1]) $M = 536$, $m = 518$; $f_1 = 15{,}31 \cdot 10^6$, $f_2 = 8{,}15 \cdot 10^6$; $d = 0{,}49 \cdot 10^6$; $\alpha = 60°$.

Das Ergebnis ist etwas überraschend; zwar war vorauszusehen, daß sich die beiden Modelle vorwiegend in der Frequenz ω_4 unterscheiden werden, bei der wesentlich die Außenfedern arbeiten; ebenso war die Konstanz von ω_5 nach Gleichung (3) zu erwarten, wenn die Deformationskonstante d sich nicht ändert. Unerwartet ist, daß sich in den beiden Modellen ω_1 und ω_3 in *Trans* und ω_1, ω_2, ω_3 in *Cis* fast gar nicht unterscheiden. Es wird von Interesse sein, das bisher unbekannte Molekülspektrum des Dimethyl-Äthylens $H_3C \cdot HC = CH \cdot CH_3$ mit dem des Butadiens $HC_2 = CH \cdot HC = CH_2$ zu vergleichen.

Gestreckte Viermassenmodelle.

§ 11. Die Frequenzgleichungen und Schwingungsformen. Die von Mecke (l. c.) angegebenen Schwingungsformen wurden durch den Versuch bestätigt; sie sind in Fig. 7 schematisch zusammengestellt. Ihre Frequenzhöhen

werden nach Lechner durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 n_2^2 &= f_1 \cdot 2f_2 \cdot \frac{1}{Mm}, \\ n_1^2 + n_2^2 &= f_1 \cdot \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) + 2f_2 \cdot \frac{1}{M}, \\ n_3^2 &= d \cdot \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right), \\ n_4^2 &= f_1 \cdot \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right), \\ n_5^2 &= d \cdot \left(\frac{0}{M} + \frac{1}{m}\right). \end{aligned}\right| \quad (5)$$

Da hier Vergleiche mit Molekülen mit dreifacher Bindung interessieren, wurden Federn von etwas stärkerem Draht und mit kleinerem Windungsdurchmesser angefertigt, deren spezifische Kraft wenig mehr als das Dreifache der einfachen Federn beträgt.

§ 12. Gestrecktes Viermassenmodell mit dreifacher Mittelfeder (Molekülbeispiel: Azetylen $H-C\equiv C-H$). Tabelle VI enthält die berechneten und beobachteten Frequenzwerte für drei Modelle mit variierten Außenmassen. Die Fehler ξ stimmen in ihrem Verhalten vollkommen mit den Erfahrungen bei den gewinkelten Kettenmodellen überein, die ja für $\alpha = 0$ in gerade Ketten übergehen.

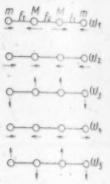

Fig. 7. Schematische Schwingungsformen des gestreckten Viermassenmodells.

Die Frequenz ω_1 ist annähernd konstant, d. h. bei der ihr eigentümlichen Schwingungsform bewegen sich vorwiegend die Massen M. Bei dem Modell mit $m = 1325$ tritt einmal der Fall ein, daß eine Valenzfrequenz (ω_2) tiefer liegt als eine Deformationsfrequenz (ω_5).

Tabelle VI.

Einfluß der Variation der Außenmassen auf die Frequenzhöhen des gestreckten Modells mit dreifacher Mittelfeder.

m	Berechnet					Beobachtet					Fehler				
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
218	3428	1682	590	2195	1079	3400	1650	770	2200	1020	+0,8	+1,9	−30,5	−0,2	+5,4
513	3372	1115	455	1691	1011	3300	1140	590	1740	950	+2,1	−2,2	−29,7	−2,9	+6,0
1325	3352	697	377	1405	979	3300	680	500	1380	920	+1,5	+2,4	−32,6	+1,8	+6,0

$M = 526$; $f_1 = 8{,}15 \cdot 10^6$; $f_2 = 28{,}15 \cdot 10^6$; $d = 0{,}589 \cdot 10^6$.

§ 13. Gestrecktes Viermassenmodell mit dreifachen Außenfedern (Molekülbeispiel: Dicyan $N\equiv C-C\equiv N$). Tabelle VII zeigt das Verhalten der Frequenzen beim Übergang von einem Modell mit dreifacher Mittelfeder und einfachen Außenfedern zu dem umgekehrten Fall. In Übereinstimmung mit den Gleichungen (5) bleiben die beiden Deformationsfrequenzen gleich, ebenso wird ω_4 entsprechend der Verstärkung der an der zugehörigen Schwingungsform allein beteiligten Außenfedern größer. Daß ω_1 und ω_2 konstant bleiben, war nicht vorauszusehen.

Tabelle VII.

Vergleich der Frequenzwerte gestreckter Modelle mit dreifacher Mittelfeder bzw. dreifachen Außenfedern.

	Modell	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
Beobachtet	$m-M\equiv M-m$	3300	1140	590	1740	950
	$m\equiv M-M\equiv m$[1])	3350	1100	600	3200	950
Berechnet	$m-M\equiv M-m$	3372	1115	455	1691	1011
	$m\equiv M-M\equiv m$[1])	3396	1110	450	3141	1011

1) $M = 526$, $m = 513$; $f_1 = 28{,}15 \cdot 10^6$, $f_2 = 8{,}15 \cdot 10^6$; $d = 0{,}589 \cdot 10^6$.

§ 14. Zusammenfassung. Mit den in Mitteilung I beschriebenen Molekülmodellen und der zur Resonanzanregung ihrer Eigenschwingungen dienenden Apparatur werden die Schwingungsformen und Eigenfrequenzen folgender ebener Molekültypen untersucht: Die axialsymmetrische Sternform (Beispiel: Phosgen), die zentrischsymmetrische Sternform (Beispiel: CO_3-Ion), die Zickzack- und Wannenform der unverzweigten Viermassenkette (Beispiel: *Trans*- und *Cis*-Form von Dichloräthylen, Dichloräthan oder Butadien) sowie das gestreckte Viermassensystem (Beispiel: Azetylen oder Dicyan). In fast allen Fällen stehen die Beobachtungsergebnisse sowohl hinsichtlich der Schwingungsform als auch hinsichtlich der Frequenzhöhe in Übereinstimmung mit der Erwartung; die bei den langsamen Deformationsschwingungen auftretenden Abweichungen dürften zum Großteil auf Unvollkommenheiten des Modells zurückzuführen sein. Die Entstehung und die Form der entarteten Schwingungen beim zentrischsymmetrischen Sternmodell wird eingehend besprochen.

Über die Ergebnisse an Modellen mit mehr als vier Massen soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Graz, physikalisches Institut der technischen und montanistischen Hochschule Graz-Leoben.

(Eingegangen am 8. April 1935.)

Zur direkten Einwirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand der Metalle.

Von A. Etzrodt.

I. Allgemeine Richtung von Photoeffekten.

Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über das Zustandekommen von Photoeffekten gehen die Metallelektronen bei Lichteinstrahlung in höhere Energiezustände über. Je nach den speziellen Verhältnissen werden sie dadurch zum Austritt aus dem Metall (äußerer Photoeffekt) oder zur Teilnahme am Leitungsvorgang (lichtelektrische Leitung) veranlaßt. Der Einfluß auf den elektrischen Widerstand sollte sich daher in einer Widerstandsverminderung äußern. In dieser Richtung liegen Wirkungen des Lichtes auf den Widerstand, wie sie bekannt sind vom Selen, von dünnsten Magnesium- und Goldschichten[1]) und von amorphen Metallmodifikationen[2]).

II. Arbeiten von Q. Majorana.

1. Übersicht.

Eine Erhöhung des Widerstandes, die von dem genannten Gesichtspunkt vollkommen unverständlich ist, beobachtete Q. Majorana[3]). Nach ihm ist diese Widerstandserhöhung als Folge einer bisher noch unbekannten lichtelektrischen Wirkung auf den elektrischen Widerstand zu deuten, die von einem unabhängigen Nebeneffekt, der offenbar unvermeidlichen thermischen Beeinflussung gemäß dem Temperaturkoeffizienten, störend überlagert wird.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche durch den Verfasser[4]) gelang es seinerzeit, durch geeignete Versuchsbedingungen den Effekt wesentlich zu verstärken, so daß quantitative Untersuchungen in einem größeren Bereich möglich wurden. Diese, sowie Beobachtungen an Konstantan, bei welchem der thermische Effekt wegen des niederen Temperaturkoeffizienten kleiner sein mußte, legten damals den Schluß nahe, daß der Effekt größtenteils, wenn nicht sogar vollständig, als thermische Wirkung zu deuten sei. Die Frage wurde dann wegen anderer Arbeiten zunächst nicht weiter verfolgt, sondern erst im Herbst 1934 nach neuartigen Gesichtspunkten wieder aufgegriffen. Inzwischen erschien eine neue Arbeit von Majorana[1]), in der neben einer Verbesserung der Versuchsanordnung neuere Untersuchungen an Aluminium- und Natriumschichten sowie Versuche zur Trennung des thermischen und des lichtelektrischen Anteiles ausführlich mitgeteilt wurden. Es soll zunächst auf diese, zum Teil schon früher[2]) erwähnten Beobachtungen, welche Majorana zu weiteren Schlüssen hinsichtlich der Existenz des neuen Photoeffektes veranlassen, eingegangen werden.

2. Neuere Versuche Majoranas mit Aluminium- und Natriumschichten.

An Schichten aus Aluminium und Natrium, die durch Verdampfung hergestellt worden waren, beobachtet Majorana nur einen äußerst kleinen bzw. gar keinen Effekt. Nun tritt aber neben dem hypothetischen Photoeffekt stets eine rein thermische Wirkung infolge Erwärmung der Schichten auf[3]). Aluminium und Natrium besitzen hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten und der Lichtabsorption keine gegen diejenigen der anderen Metalle abweichenden Eigenschaften[4]). Ein Ausbleiben des Effektes bei den beiden Metallen ist daher kaum anders verständlich, als daß irgendwelche Versuchsbedingungen anders lagen als bei den übrigen Versuchen, so daß der Effekt vielleicht unter der Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur blieb, oder aus anderen Gründen nicht erfaßt werden konnte.

Für das Natrium gibt Majorana selbst die Richtung einer möglichen Fehlerquelle an: die körnige Struktur der Schicht, die in gewissen Fällen sogar das Auftreten eines äußeren Photoeffektes zwischen den einzelnen Natriumpartikeln hervorrief. Da diese Erscheinung und der in Rede stehende Effekt entgegengesetzt gerichtet sind, ist es möglich, daß die beiden Effekte sich kompensierten. — Am Aluminium konnte Verfasser zeigen[5]), daß auch hier ein Effekt in durchaus normaler Größenordnung auftritt.

Es erscheint unzulässig, aus der geringen Intensität bzw. dem Ausbleiben des Effektes in diesen Fällen einen sicheren Schluß auf eine zum Teil lichtelektrische Wirkung zu ziehen.

1) R. Schulze, Physik. Zeitschr. **34**, 381, 1933. Es erscheint fraglich, ob es sich hier um einen „inneren" lichtelektrischen Effekt in Metallen handelt. Schichten von z. B. $5 \cdot 10^{12}$ Ohm wird man kaum als charakteristische Metallschichten ansehen dürfen. Vielmehr liegt die Annahme eines äußeren Effektes zwischen einzelnen Kristallinseln nahe.

2) J. Kramer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 58, 1934.

3) Q. Majorana, Physik. Zeitschr. **33**, 947, 1932.

4) A. Etzrodt, Physik. Zeitschr. **34**, 338, 1933.

1) Q. Majorana, Physik. Zeitschr. **35**, 740, 1934.

2) Q. Majorana, Physik. Zeitschr. **34**, 340, 1933.

3) Q. Majorana, an verschiedenen Stellen.

4) Q. Majorana, Physik. Zeitschr. **35**, 740, 1934.

5) A. Etzrodt, l. c.

3. Neuere Versuche Majoranas zur Trennung des thermischen und des hypothetischen lichtelektrischen Effektes.

Zur Trennung des thermischen Anteiles von dem hypothetischen Photoeffekt schlägt Majorana zwei Wege ein. Der erste Trennungsversuch erfolgt in der Weise, daß die eine Oberfläche der periodisch bestrahlten Folie (ausschließlich Platin) von einem Wasserstrom bespült wird. Die in der Folie während der Bestrahlungs-Halbperiode absorbierte Energie wird zu einem Teil an das Wasser abgegeben. Eine Abhängigkeit der Temperaturamplitude der Folie von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers ist nur dann zu erwarten, wenn dieses selbst merkliche periodische Temperaturänderungen erfährt. Wegen des schlechten Wärmeüberganges und wegen der etwa 30mal so großen spezifischen Wärme des Wassers gegenüber dem Platin bleiben indessen die Temperaturamplituden des Wassers, selbst einer dünnen, unmittelbar anhaftenden Schicht, größenordnungsmäßig unter derjenigen des Metalles. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß der Effekt von der Wassergeschwindigkeit (zwischen 0 und 16 m/sek) nicht in merklicher Weise beeinflußt wird.

Anders liegen die Verhältnisse bei den statischen Versuchen von Majorana. Hier wird die mit Wasser bespülte Folie mit konstantem, nicht intermittierendem Licht bestrahlt, und die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Wassergeschwindigkeit gemessen. Der Endwert im Gleichgewichtszustand wird mit steigender Wassergeschwindigkeit kleiner, um anscheinend einem endlichen Grenzwert zuzustreben. Diesen konstanten Resteffekt deutet Majorana als von rein photoelektrischer Natur. Vorausgesetzt, daß bei weiterer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit tatsächlich keine Änderung des Effektes mehr eintritt, daß die Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit unendlich also zulässig war[1]), ist gegen diesen Schluß folgender Einwand zu erheben: Die in der Folie bei Bestrahlung absorbierte Energie, also die in ihr erzeugte Wärme, wird ja nur zu einem Teil der vom Wasser bespülten Oberfläche zugeleitet. Der Rest fließt nach der gegenüberliegenden Fläche und wird dort an die Glasunterlage abgegeben, deren Temperatur dadurch erhöht wird. Damit nimmt auch die Folie, selbst bei bester Kühlung auf der Vorderseite, zum Teil eine höhere Temperatur an, die durch den thermischen Endzustand des ganzen Systems bedingt ist. Die Folge ist eine thermische Widerstandsänderung.

1) Majorana läßt die Möglichkeit einer Herabsetzung des Effektes bei weiterer Steigerung der Wassergeschwindigkeit offen.

Einen zweiten Versuch zur Trennung der beiden Effekte bei intermittierender Belichtung unternimmt Majorana durch Erhöhung der Bestrahlungsfrequenz. Er glaubt, hierdurch jede thermische Wirkung ausschließen zu können. In der Tat ist eine Abnahme des thermischen Effektes zu erwarten: Die lokale Erwärmung sinkt linear mit abnehmender Einstrahlungszeit, also zunehmender Frequenz; die Wärmeleitung geht umgekehrt mit der Wurzel aus der Frequenz. Ein Photoeffekt sollte dagegen nach allen bisherigen Erfahrungen praktisch frequenzunabhängig sein.

Majorana beobachtete den Effekt auch bei der höchsten benutzten Frequenz von 16000 Hz[1]). Im gesamten Frequenzgebiet wurde eine Verzögerung des Effektes gegen die Bestrahlung um etwa $\pi/4$ gefunden. Eine solche Trägheit kann nicht bedingt sein durch ein frequenzunabhängiges Phänomen, etwa eine Art Verweil- oder Rekombinations-Zeit, sondern nur durch einen frequenzabhängigen Vorgang, der sich in einer konstanten Phasen-Verschiebung um $^1/_8$ Periode äußert. Ein solcher Vorgang ist der Energiefluß (Wärmeleitung) aus der bestrahlten Schicht nach den Nachbargebieten. Die Theorie der Wärmeleitung liefert eine konstante Phasenverschiebung von $\pi/4$[2]).

III. Eigene Experimentaluntersuchungen.

1. Arbeitsprinzip.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die von Majorana aus seinen Versuchsergebnissen gezogenen Schlüsse hinsichtlich der Existenz des lichtelektrischen Effektes mindestens angreifbar sind. Es wurde deshalb versucht, auf experimentellem Wege direkte Beweise für oder gegen die Existenz des Photoeffektes zu erhalten. Der Weg zur völligen Abtrennung des thermischen Anteiles muß von dem ihn hervorrufenden Temperaturkoeffizienten des Widerstandes seinen Ausgang nehmen. Wie die Experimente von Majorana an Aluminium und Natrium, sowie die allgemeinen Erfahrungen an dünnsten Schichten zeigen, ist ein einwandfreies, wohldefiniertes Material Vorbedingung.

Eine starke Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten-Effektes war bereits am Konstantan als einem Material mit besonders kleinem Temperaturkoeffizienten erzielt worden[3]). Bei einem Vergleich mit anderen

1) Infolge Abstimmung des Verstärkers (Einführung von Resonanzkreisen) auf diese Frequenzen war die Empfindlichkeit der Anordnung offenbar erheblich größer als bei tiefen Frequenzen.

2) Q. Majorana, Atti R. A. Torino **68**, (I) 125 1932.

3) A. Etzrodt, l. c.

Materialien ergab sich der hier beobachtete Effekt unter Umrechnung auf gleichen bestrahlten Widerstand um mehrere Größenordnungen kleiner.

Bei einer derartigen Gegenüberstellung mehrerer Metalle miteinander gehen stets die nicht ohne weiteres erfaßbaren verschiedenen Absorptionsverhältnisse ein. Übersichtlicher werden die Bedingungen, wenn es gelingt, an dem Versuchsobjekt den Temperaturkoeffizienten innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Es bietet sich dann die Möglichkeit, den Effekt bei ein und demselben Material in Abhängigkeit vom Temperaturkoeffizienten zu untersuchen, und daraus Schlüsse auf die Natur des Effektes zu ziehen. Besonders geeignet sind hierfür Nullstellen des Temperaturkoeffizienten, weil dort der hypothetische Photoeffekt rein auftreten müßte.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt[1]), daß extrem dünne Metallfolien starke Unterschiede in Größe und Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten aufweisen. Es hätte daher nahegelegen, zu versuchen, in reproduzierbarer Weise, etwa durch Temperaturänderung, einen Übergang vom positiven zum negativen Temperaturkoeffizienten an demselben Probestück zu erhalten. Indessen können derartige Folien nicht als charakteristische Vertreter des metallischen Zustandes angesehen werden, da sie offenbar eine sehr komplizierte Struktur besitzen, aber keinesfalls ein zusammenhängendes und wohldefiniertes Metallgitter bilden. Möglicherweise stellen sie Gemische aus normalem und amorphem Metall dar[2]).

Im Gegensatz hierzu bieten die von A. Eucken und F. Förster[3]) untersuchten Wismuteinkristalldrähte vollkommen eindeutige und reproduzierbare Verhältnisse, und sind einwandfreie Vertreter des metallischen Zustandes. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, besitzen derartige Einkristalldrähte unterhalb etwa 10 μ Durchmesser keinen monotonen Temperaturverlauf des Widerstandes. Diese eigentümliche Temperaturabhängigkeit, deren wesentlichste Ursache die Begrenzung der freien Weglänge der Elektronen an den Leiteroberflächen (Reflexionen) bei tiefen Temperaturen ist[4]), bietet für den vorliegenden Zweck die erwünschte Mannigfaltigkeit des Temperaturkoeffizienten von hohen positiven Werten über Null bis zu hohen negativen Werten. Die eigentliche Ursache dieser Erscheinungen ist in der Oberfläche, und zwar in der inneren Oberfläche, im Gegensatz zu der beim äußeren Photoeffekt wesentlichen äußeren Oberfläche, lokalisiert. Trotzdem ist man berechtigt, die Untersuchung der periodischen Widerstandsänderung über den ganzen Drahtquerschnitt auszudehnen, da der Widerstand selbst ja auch als Integraleigenschaft des ganzen Drahtes gemessen wird.

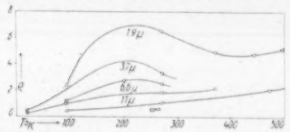

Fig. 1. Spezifischer Widerstand von Wismuteinkristalldrähten von verschiedenem Durchmesser in Abhängigkeit von der Temperatur; Ordinate mal 10^{-4}. (Nach Eucken und Förster.)

Ebenso besitzen einige Widerstands-Legierungen, z. B. das Konstantan, einen nichtmonotonen Widerstandsverlauf mit Extremwerten, also Nullstellen des Temperaturkoeffizienten.

Hieraus ergibt sich zur Abtrennung des thermischen Effektes von dem hypothetischen Photoeffekt folgendes Arbeitsprinzip: Es ist die Temperaturabhängigkeit des Effektes über ein größeres Bereich unter gleichzeitiger Beobachtung des Widerstandsverlaufes zu untersuchen. Besonders sind dabei die Widerstandsextrema ins Auge zu fassen, in denen der thermische Effektanteil offenbar verschwinden muß.

2. Versuchsanordnung.

Die Voruntersuchung lieferte folgende Gesichtspunkte für den Aufbau der Apparatur. Sie muß die Möglichkeit bieten: 1. Zu gleichzeitiger Messung von Effekt und Widerstand; 2. zur Untersuchung von gewalzten Drähten und Folien, sowie von ganz dünnen Schichten; 3. zur Temperaturänderung in einem größeren Bereich, wobei für leicht übersehbare Wärmeverhältnisse Sorge zu tragen ist.

Die Gesamtapparatur (vgl. Fig. 2) besteht hiernach aus einem optischen Teil zur Bestrahlung der Untersuchungsobjekte, einem Verstärkerteil zur Messung des Effektes, einem Widerstandsmeßteil, einem heiz- und kühlbaren Träger für Drähte und Folien, einer Vorrichtung zur Herstellung dünnster Schichten (Vakuum- und Bedampfteil), sowie einzelnen Hilfsvorrichtungen.

Der optische Teil der Apparatur ähnelt weitgehend der Anordnung von Majorana. Als Strahlungsquelle diente für die Hauptversuche eine

1) Vor allem L. Hamburger, z. B. Ann. d. Phys. (5) **10**, 649, 1931; daselbst ältere Literatur.
2) Vgl. H. Zahn u. J. Kramer, Zeitschr. f. Phys. **86**, 413, 1933.
3) A. Eucken u. F. Förster, Gött. Nachr., N. F. **1**, 43, 1934.
4) Näheres l. c.

Quarz-Quecksilberlampe Q (Fig. 2) mit einer Nennleistung von 550 Watt. Außerdem wurde eine Glühlampe von 250 Watt benutzt. Die Strahlung dieser Lichtquellen wurde mit einer Quarzlinse L auf das Versuchsobjekt O konzentriert. Die Unterbrechung des Strahlenbündels erfolgte durch eine Lochscheibe U mit 22 Löchern von 3,2 cm Durchmesser bei einem Gesamtdurchmesser der Lochscheibe von 50 cm. Zum Antrieb diente über eine Schnurübertragung ein Elektromotor M, der zur Vermeidung von störenden elektromagnetischen Einwirkungen auf den Verstärker in etwa 5 m Entfernung aufgestellt war. Eine Schlittenführung ermöglichte die

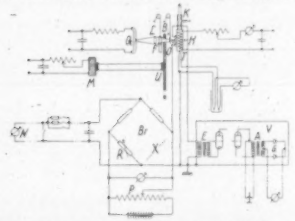

Fig. 2. Schema der gesamten Versuchsanordnung.

schnelle Einführung von zwei Flüssigkeitsfiltern F in den Strahlengang, um schnell hintereinander Messungen mit verschieden zusammengesetzten Strahlungen ausführen zu können. Eine Belichtungsklappe B schließlich diente zum Öffnen oder Verschließen des Strahlenganges.

Die Widerstandsmessung erfolgte mit der Wheatstoneschen Brückenschaltung Br mit einer relativen Meßgenauigkeit von etwa 0,05 Proz. Das Brückenverhältnis wurde im allgemeinen mit zwei festen Widerständen von 10000 bzw. 1000 Ohm konstant auf 1:1 gehalten. Zum Abgleich diente ein Wolff-Präzisionskurbelwiderstand R von 0,1 bis 10000,0 Ohm. Das Nullinstrument N war ein Edelmannsches Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ Volt pro 1/1000 Skalenabstand. Der X-Zweig der Brücke enthielt außer dem bestrahlten Objekt die Primärwicklung des Verstärkereingangsübertragers E (Gleichstromwiderstand etwa 2 Ohm). Die Brückenstromquelle stellt hier gleichzeitig die Stromquelle für den Effekt selbst dar. Um den Strom im untersuchten Objekt beliebig einstellen zu können, wurde ein Potentiometer P zur stetigen Veränderung der Spannung von 0—20 Volt vorgesehen.

Als Verstärker V wurde ein vierstufiger Widerstandsverstärker benutzt. Das Übersetzungsverhältnis des Eingangsübertragers betrug 1:130[1]). Die Messung des Effektes erfolgte mit einem Drehspulinstrument („Mavometer") über zwei Gleichrichter G in Vollwegschaltung und einen Anpassungsübertrager A (140:1). Zur zeitigen subjektiven Beobachtung diente ein Kopfhörer im Anodenkreis der letzten Röhre. Diese Anordnung ergab bei einer Spannung von 10^{-7} Volt an der Primärwicklung des Eingangsübertragers eine Ausgangsleistung von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Watt. Das entspricht einem Verhältnis von Ausgangsspannung (am Telephon bzw. der Primärwicklung des Ausgangsübertragers gemessen) zur Eingangsspannung von 10^7. Die maximale, bei den Messungen beobachtete Ausgangsleistung betrug etwa 10^{-3} Watt. — Der Verstärker war sorgfältig gegen elektromagnetische und mechanische Störungen geschützt.

Wegen der gleichzeitigen Messung von Effekt und Widerstand war der Verstärkereingang dauernd mit der Brückenschaltung in Verbindung. Da diese ausgedehnte Schaltung durch die Streufelder der Netzleitungen stark induktiv und kapazitiv beeinflußt wurde, machten sich besondere Entstörungsmaßnahmen erforderlich. Einmal wurden die Messungen stets nachts ausgeführt, wobei das Hausnetz auf Akkumulatorenbetrieb umgeschaltet war. Dann wurde die Schaltung am Verstärkereingang sowie der Metallkörper des Trägers über die Thermoelementzuleitungen geerdet. Schließlich wurden die langen Galvanometerzuleitungen sowie die sonstigen Stromzuführungen wechselstrommäßig überbrückt (Kapazitäten von 2 μF). Durch diese Maßnahmen gelang es, den Störspiegel fast bis auf die durch das Verstärkerrauschen bedingte Höhe herabzudrücken.

Der Träger Tr (Fig. 3) für die Versuchsobjekte ist ein zylindrisches Glasrohr von 30 mm äußerem Durchmesser, auf dessen Oberfläche im Abstand von 20 mm zwei einander parallele Platindrähte Pl aufgeschmolzen sind, welche das Rohr auf etwa ein Viertel seines Umfanges senkrecht zur Rohrachse umgeben. Diese Drähte dienen als Elektroden bzw. Halter für die Versuchsobjekte. Ihre Zuleitungen L_O gehen zu Vakuumdurchführungen D. Im Inneren des auf einer Seite halbkugelig abgeschmolzenen Trägerglasrohres befindet sich ein zylindrischer Messinghohlkörper M, welcher zum schnellen Temperaturausgleich während der Heizung und Kühlung dient. Er trägt auf seiner Außenseite in einer Aussparung die Heizwicklung H. Am Grunde der Ausbohrung des ebenfalls halbkugelig endenden Hohlkörpers ist ein geschweißtes Kupfer-Konstantan-Thermoelement T angelötet.

Dieser eigentliche Träger geht nach der offenen Seite über in ein engeres Glasrohr G_1, welches in seinem Inneren die Zuleitungen für Ofen L_H und Thermoelement L_T sowie ein zweites, koaxiales Glasrohr G_2 enthält. Die beiden Rohre bilden Hin- und Rückleitung für die zur Kühlung dienende

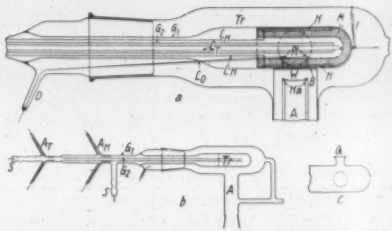

Fig. 3. Vakuumteil der Apparatur; heiz- und kühlbarer Träger für Drähte und Folien; Vorrichtung zum Bedampfen.

flüssige Luft; sie wird durch das innere Rohr, welches wenige Millimeter vor dem Grunde der Ausbohrung des Messingkörpers endet, zugeleitet, und kommt hier in guten thermischen Kontakt mit dessen innerer Wandung. Die Kühlleitungen

1) Dieses Übersetzungsverhältnis war nicht für alle Fälle das optimale. Wegen der reichlichen Empfindlichkeitsreserve der Anordnung konnte indessen auf jedesmalige optimale Anpassung verzichtet werden.

(Fig. 3b) enden nach außen in Schlauchansatzstücken S und haben weiter je zwei seitliche Ansatzrohre A_I und A_{II}, in welche die Zuleitungen für Heizwicklung und Thermoelement eingekittet sind. Dieses ganze System, welches eine Gesamtlänge von etwa 60 cm besitzt, ist mit einem Schliff verschmolzen, mit dessen Hilfe es zur Bedampfung und zur Bestrahlung in das Vakuumgefäß eingesetzt wird. Zur Entlastung der Verschmelzung des Trägerrohres mit dem Schliffstück dient eine Feder F, mittels welcher das äußere Gefäß das Gewicht des relativ schweren Trägerendes aufnimmt.

Die zur Regelung und Messung des Heizstromes für den Träger dienenden Schaltelemente sowie die konstanten Lötstellen und das Galvanometer zur Temperaturmessung (S. & H.-Türmcheninstrument) sind aus Fig. 2 ersichtlich.

Das Vakuumgefäß (Fig. 3) ist ein zylindrisches Rohr von 6 cm Durchmesser und etwa 15 cm Länge. Auf einer Seite endet es in einem Innenschliff zur Aufnahme des Trägersystems, auf der anderen Seite in einer Vakuumleitung. Senkrecht zur Zylinderachse trägt das Rohr nach unten ein längeres Ansatzrohr A, welches zur Aufnahme des Bedampfungssystems (Schliff mit Hochstromdurchführungen, Halter Ha und Wolframschiffchen W) dient, und seinerseits ebenfalls mit der Vakuumleitung verbunden ist. Diese zweite Verbindung mit der Pumpe wurde angebracht, weil ein als Blende für die Bedampfung dienendes Metallrohr mit geschlitztem Deckel B nur einen schmalen Spalt als Verbindung der beiden Gefäßteile bestehen läßt. Ein weiterer, seitlicher Ansatz des Hauptrohres (Fig. 3c) trägt ein aufgekittetes Quarzfenster Q, durch welches der Probekörper bestrahlt wird. Durch eine Drehung des Hauptschliffes um 90° war es möglich, durch Aufdampfen hergestellte Folien sogleich zu bestrahlen, ohne daß sie inzwischen mit der Luft in Berührung kamen. Zur Evakuierung dienten eine Wasserstrahlpumpe und eine Quecksilberstrahlpumpe; die Druckkontrolle erfolgte nur grob mit einem Entladungsrohr.

3. Durchführung der Versuche und ihre Ergebnisse.

a) Dünne Schichten. Zunächst wurden einige Folien von Wismut, Zinn und Silber hergestellt und untersucht. Wie zu erwarten stand, waren die Verhältnisse schlecht definiert und kaum reproduzierbar. Es wurden sowohl Widerstandsextrema, wie Nullstellen des Effektes beobachtet. Indessen waren Messungen mit diesen Folien wegen spontaner kleiner Widerstandsschwankungen, die sich kaum durch sorgfältigste Wärmebehandlung beseitigen lassen, nicht ohne weiteres möglich. Diese Widerstandssprünge kommen bei der Effektbeobachtung hinter dem Verstärker als unregelmäßige Spannungsstöße und damit in einer beträchtlichen Erhöhung des Störspiegels zum Ausdruck, und zwar so stark, daß eine exakte Messung ausgeschlossen ist[1]).

1) Es sei bemerkt, daß solche extrem dünnen Schichten zuweilen gewisse Frittereigenschaften zeigen. Diese äußern sich in größeren Widerstandssprüngen beim Auftreten elektromagnetischer Schwingungen, z. B. beim Zünden einer Wolframbogenlampe. Auch bei einfachen Schaltstromstößen in der Nachbarschaft der Apparatur wurden derartige Effekte beobachtet. Die ausgedehnte Widerstandsmeßschaltung wirkt dabei als Antenne.

Wegen der Undefiniertheit solcher Schichten und der Möglichkeit des Auftretens äußerer Oberflächeneffekte wurde auf ihre Untersuchung weniger Wert gelegt, zumal in Konstantan- und Wismutdrähten wirklich einwandfreies und genau definiertes Material zur Verfügung stand.

b) Wismuteinkristalldrähte. Die Wismutdrähte wurden nach dem Verfahren von Eucken und Förster hergestellt[1]). Die Methode besteht darin, daß Glaskapillaren, mit flüssigem Wismut gefüllt, zu dünnen Glasfäden mit Wismutseele ausgezogen werden; der Glasmantel wird mit Flußsäure weggelöst. Die so erhaltenen Drähte (Durchmesser meist etwa 3 μ) wurden dann sogleich mit Woodschem Metall auf dem Folienträger an den Platindrähten festgelötet. Die sorgfältige Wärmebehandlung und Impfung der noch flüssigen Drähte zur Erzielung einer bestimmten Orientierung der Einkristalle, wie sie die genannten Autoren vornahmen, erwies sich für den vorliegenden Zweck als unnötig.

Bei Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilber-Lampe von 550 Watt in 8 cm Entfernung von der Sammellinse wurde bei Zimmertemperatur an einem solchen Faden von etwa 3000 Ohm eine periodische Widerstandsänderung um größenordnungsmäßig $^1/_{100}$ Ohm beobachtet. Diese Änderung um $3 \cdot 10^{-6}$ des Gesamtwiderstandes würde — eine rein thermische Wirkung vorausgesetzt — einer auf den gesamten Drahtquerschnitt bezogenen Temperaturamplitude von $3 \cdot 10^{-3}$ Grad entsprechen[2]). Bei Benutzung der Glühlampe war der Effekt wegen des höheren Anteiles an thermisch wirksamer Strahlung um mehrere Größenordnungen stärker. Für die Messungen an Wismutdrähten wurde ausschließlich die Quecksilberbogenlampe verwendet, um den thermischen Anteil des Effektes von vornherein so klein wie möglich zu machen.

Es wurde nun gleichzeitig der Temperaturverlauf des Widerstandes und des Effektes gemessen. Die höchste mit Heizung des Trägers erreichbare Temperatur ist durch den Schmelzpunkt des zur Lötung verwendeten Woodschen Metalles bestimmt. Es kam deshalb zunächst nur die Untersuchung an dem bei tieferer Temperatur liegenden Widerstands-Maximum in Frage (vgl. Fig. 1).

Die Messung ging in folgender Weise vor sich: Nach Einsetzung des Trägers mit dem angelöteten

1) Herr Dr. Förster war so freundlich, bei der Herstellung und Montage der Drähte behilflich zu sein.

2) Dieser Angabe ist ein Temperaturkoeffizient des Widerstandes von 1 Promille zugrunde gelegt; vgl. Fig. 4.

Faden wurde das Bestrahlungsgefäß auf Wasserstrahlvakuum evakuiert. Ein Druck von einigen Millimetern Quecksilbersäule eliminiert die Konvektion weitgehend, während die Wärmeleitung noch die gleiche ist wie bei Atmosphärendruck. Man schafft dadurch einmal leicht übersehbare Temperaturverhältnisse in der Umgebung des Fadens (vgl. unten, S. 439) und erreicht wegen des Wegfalls der Konvektion einen besseren Wärmeschutz des Trägers gegen das äußere Gefäß. Hierauf wurde der Träger auf die tiefste, für die Messung erforderliche Temperatur abgekühlt: Aus einer Vorratsflasche, die mit dem inneren Kühlrohr mittels eines Schlauches verbunden war, wurde flüssige Luft in das System eingeblasen; in verhältnismäßig kurzer Zeit war die gewünschte Temperatur erreicht. Die Abkühlung von Zimmertemperatur bis zum Siedepunkt der flüssigen Luft, wie sie bei den späteren Versuchen benötigt wurde, erfolgte innerhalb von 20 Minuten. Nach beendeter Kühlung wurden Verstärker, Quecksilberlampe, Lochscheibe und Meßbrücke in Betrieb gesetzt. Während sich das System allmählich erwärmte, zunächst durch Wärmezufuhr von außen, dann durch schwache elektrische Heizung, wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und des Effektes gemessen. Diese langsame Temperaturänderung war erforderlich, um zu erreichen, daß während der zu jedem Meßpunkt gehörigen vier Einzelmessungen die Temperatur hinreichend konstant blieb. Als erstes wurde die Brücke abgeglichen, dann die Temperatur abgelesen und schließlich der Ausschlag des Verstärkerausgangsinstrumentes bei geschlossener und bei offener Bestrahlungsklappe festgestellt. Die beiden letzten Ablesungen wurden abwechselnd einige Male hintereinander wiederholt, um zufällige Schwankungen des Störspiegels zu eliminieren. Zur Kontrolle wurde zwischen den Meßpunkten der Effekt dauernd mit dem Telephon abgehört.

Zur Temperaturmessung ist folgendes zu bemerken: Die Mitte des Trägers, wo die Lötstelle des Thermoelementes angebracht ist, und die Wand des äußeren Gefäßes befinden sich im allgemeinen auf verschiedener Temperatur. Wegen dieses Temperaturgefälles gibt das Thermoelement nicht genau die am Ort des bestrahlten Drahtes herrschende Temperatur an. Außerdem besitzt der Draht infolge des Stromdurchganges gegenüber der Umgebung eine gewisse Übertemperatur[1]). Im vorliegenden Falle handelt es sich nicht um eine exakte Aufnahme der Temperaturabhängigkeit; die Temperaturbestimmung erfolgte lediglich zur Kontrolle des Temperaturganges und zur angenäherten Ermittlung. In diesem Sinne sind die folgenden Temperaturangaben aufzufassen.

Einen Ausschnitt aus dem Meßprotokoll gibt Tabelle I wieder. Die unmittelbar gemessenen Werte für die Temperatur, den Widerstand und die Ausschläge des Gleichrichterinstrumentes bei Bestrahlung und bei verdeckter Strahlungsquelle sind in den Spalten 1, 2, 4 und 5 enthalten. Spalte 3 gibt der besseren Übersichtlichkeit halber den auf den Maximalwert als Einheit bezogenen Widerstand an. Spalte 6 enthält die Differenz von Spalte 4 und 5, die Größe des reinen Effektes in Skalenteilen des Meßinstrumentes, gibt also die periodische Widerstandsänderung in willkürlichen Einheiten an[1]).

1) Die Stromdichte ist mit 30000 Ampere/cm² um etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die normalen Betriebsstromdichten von Kupferleitungen.

Tabelle I.

Meßprotokoll vom 15./16. 11. 34. Wismutdraht 3,5 μ, Brückenspannung 5,2 Volt, Frequenz 70 Hz, $R_1/R_2 = 10000:10000$.

1	2	3	4	5	6
ϑ in °C	R_{Ohm}	$R/R_{\max}$	ges	A_{st}	A
−107	2805	0,941	56	5	51
84	2891	0,970	30	9	21
68	2940	0,986	23	9	14
51	2970	0,9966	10	7,5	2,5
46	2975,6	0,9986	gleich		0
34	2979,8	1,0000	gleich		0
31	2978,7	0,9996	10,5	10	0,5
−17	2969	0,9962	15	6	9
+ 2	2930	0,983	30	17	13
25	2862	0,960	43	14	29
38	2811	0,943	48	17	31
49	2769	0,929	44	19	25
+61	2721	0,913	45	19	26

Der Temperaturverlauf des Widerstandes und des Effektes nach den Spalten 1, 3 und 6 der Tabelle I ist in Fig. 4 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die beim Bestrahlen auftretende periodische Widerstandsänderung in der Nähe des Widerstandsmaximums verschwindet. Die Kurve des Effektverlaufes stellt, abgesehen vom Vorzeichen, die Differentialkurve zum Widerstandsverlauf dar, entsprechend der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient als Differentialquotient des Widerstandes nach der Temperatur definiert ist. Dem Widerstandsmaximum entspricht eine Nullstelle des Effektes, dem Maximum der Effektkurve ein Wendepunkt im Widerstandsverlauf.

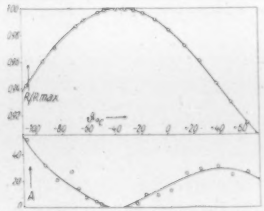

Fig. 4. Widerstand und periodische Widerstandsänderung als Funktion der Temperatur bei Wismuteinkristalldraht.

1) Die Effektivwerte zweier nichtzusammenhängender Spannungen verschiedener Frequenz, wie die Meßspannung und die regellose Störspannung, addieren sich quadratisch, so daß bei einem quadratischen Instrument mit linearer Skala die linearen Ausschläge zu addieren sind. Die benutzte Kombination: Kupferoxydulgleichrichter + Drehspulinstrument hat eine Charakteristik, die sich nur wenig von dem quadratischen Verlauf unterscheidet. Die einfache Subtraktion der Ausschläge ist daher zulässig.

Das Maximum des Widerstandes fällt nicht genau mit dem Verschwinden des Effektes zusammen. Der Grund liegt darin, daß (zur Vermeidung von Thermokräften) nur der Mittelteil des Drahtes bestrahlt wurde, während die Widerstandsmessung den ganzen Draht erfaßt. Der Mittelteil besitzt aber infolge des Stromdurchganges und der Aufheizung durch die Bestrahlung eine höhere Temperatur als die Drahtenden. Das tatsächliche Widerstandsmaximum im exponierten Teil des Drahtes liegt daher bei einer niedrigeren Temperatur des Systems als das über den gesamten Draht gemessene Maximum.

Tabelle II.

Meßprotokoll vom 28./29. 11. 34.
Wismutdraht 3,0 μ, Temperatur des Trägers — 180°, Frequenz 130 Hz, $R_1/R_2 = 10000/10000$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$2 \cdot E$	R_{Ohm}	E^2/R	$R/R_{\max}$	I	A_{ges}	A_{st}	A	A/I
9,0	3712	$54{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,874	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$	115	7	108	$8{,}9 \cdot 10^4$
10,0	3937	63,8	0,938	1,27	87	6	81	6,4
11,0	4087	74,3	0,974	1,34	60	9	51	3,8
12,0	4172	86,5	0,9936	1,44	16	8	8	0,5
12,5	4195	93,5	0,9992	1,49	gleich		0	0
13,0	4198	100	1,0000	1,55	17	6	11	0,7
14,0	4126	119	0,9828	1,70	67	4	63	3,7
15,1	3906	146	0,930	1,93	98	5	93	4,8
16,0	3470	185	0,827	2,30	38	6	32	1,4
16,1	3387	192	0,8065	2,38	gleich		0	0
16,3	3380	196	0,8052	2,41	19	7	12	0,5
16,7	3374	207	0,8035	2,48	57	8	49	1,9
17,8	3440	231	0,820	2,59	190	10	180	6,9

Der Effekt konnte in einem Temperaturintervall von etwa 12° nicht wahrgenommen werden. Durch Extrapolation der beiden Kurvenäste bis zum gegenseitigen Schnitt findet man, daß der hypothetische Photoeffekt sicher weniger als 10 Proz. des Gesamteffektes bei Zimmertemperatur ausmacht. Um auch über diesen Rest noch entscheiden zu können, mußte der Effekt durch Erhöhung des Stromes im Versuchsdraht so weit vergrößert werden, daß er in diesem Gebiet sicher über der Meßgrenze der Apparatur lag. Vorversuche zeigten, daß die erforderliche Vergrößerung des Effektes am Widerstandsmaximum nicht erreicht werden konnte. Mit Hilfe des folgenden abgeänderten Meßverfahrens gelang die Anwendung wesentlich höherer Stromstärken und die Messung an dem bei etwa + 100–150° C gelegenen Widerstandsminimum.

Das System wurde zunächst mit flüssiger Luft bis zu deren Siedepunkt abgekühlt und während der ganzen Messung auf dieser Temperatur gehalten. Die Temperaturerhöhung erfolgte lediglich durch die Stromwärme im Meßdraht selbst. Es wurde nicht mehr die Temperatur selbst willkürlich verändert, sondern die Spannung an der Brücke und damit der Strom durch den Faden.

Über den Zusammenhang zwischen zugeführter Leistung und Temperatur des Drahtes gibt eine Überschlagsrechnung Aufschluß. Der thermische Gleichgewichtszustand ist dadurch charakterisiert, daß die in der Zeiteinheit abgeführte Wärme gerade durch die Joulesche Wärme gedeckt wird. Es zeigt sich, daß bei den vorliegenden Verhältnissen die Wärmeleitung durch das Gas um 2 Zehnerpotenzen größer ist als die mit T^4 gehende Strahlung (übrigens auch um ebensoviel größer als die Ableitung durch die Drahtenden). Daraus folgt, daß die Wärmeverluste einfach proportional der Temperaturdifferenz des Drahtes gegen die Umgebung von konstanter Temperatur sind. Eine Skala der pro Zeiteinheit zugeführten Energie stellt daher gleichzeitig innerhalb weiter Grenzen einen linearen Temperaturmaßstab dar.

Die unmittelbaren Meßergebnisse sind in Tabelle II in den Spalten 1, 2, 6 und 7 wiedergegeben. In Spalte 3 wurde die aus Brückenspannung $2 \cdot E$ und Drahtwiderstand R berechnete Leistung eingetragen, welche an den Draht abgegeben wird. Spalte 4 und 8 entsprechen den Spalten 3 und 6 der Tabelle I. Der Effekt geht proportional der Stromstärke[1]). Um

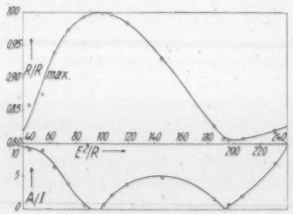

Fig. 5. Widerstand und periodische Widerstandsänderung als Funktion der pro Zeiteinheit zugeführten Energie bei Wismuteinkristalldraht.

die Größe des Effektes an den einzelnen Meßpunkten vergleichen zu können, wurde auf die Einheit der Stromstärke normiert; Spalte 9 enthält die auf diese Weise reduzierten Werte für den Effekt, bei deren Berechnung die aus Spannung und Widerstand sich ergebenden Stromstärken in Spalte 5 zugrunde gelegt wurden.

1) Eine bestimmte Widerstandsänderung ruft eine Stromänderung hervor, welche dem Ruhestrom proportional ist.

Fig. 5 gibt das Meßergebnis graphisch wieder. Es ist daraus zu ersehen, daß der Effekt bei beiden Widerstandsextremwerten verschwindet, und daß am Widerstandsminimum, wo mit der höchstmöglichen Stromstärke gearbeitet wurde, eine scharf ausgeprägte Nullstelle existiert. Es kann somit über den S. 439 noch unentschieden gebliebenen Rest ausgesagt werden, daß er keinen Anteil eines nicht auf dem Temperaturkoeffizienten beruhenden Effektes oberhalb einer Meßgrenze von etwa 10^{-8} des Gesamtwiderstandes enthält[1]).

Der tatsächliche Verlauf des Widerstandes wird durch eine Art Alterungseffekt verdeckt, der in einer gesteigerten Widerstandsabnahme bei den höheren Belastungen besteht. Diese Verminderung, welche einen Unterschied in den Werten vor und nach der Messung von etwa 10 Proz. bewirkte, ist eine Folge irreversibler Vorgänge an den Drahtenden[2]). Die Meßtemperatur lag um bis zu 100° über dem Schmelzpunkt des Lötmetalles, so daß an den Berührungsstellen zwischen Draht und Lot gewisse Einschmelz- und Diffusionsvorgänge auftreten mußten. Anwendung eines höherschmelzenden Lotes kam nicht in Frage, da bereits bei Verwendung von Woodmetall sehr häufig beim Löten die außerordentlich dünnen Fäden im Lötmetall aufgelöst und dadurch zerstört wurden. Die Verschiebung der Widerstandsextrema gegen die Effektnullstellen war von vornherein größer erwartet worden als bei dem ersten Meßverfahren, da hier die Übertemperatur der Drahtmitte wesentlich höher liegt. Im übrigen ist das Bild der Kurven qualitativ vollkommen das gleiche wie in Fig. 4. Die beiden Widerstandsextrema entsprechen etwa den Temperaturen — 60 und + 100° C.

c) Konstantanband. Außer den Wismutkristallen wurde ein Konstantanband von 10 μ Dicke und 100 μ Breite untersucht. Auf eine Verfolgung des Widerstandsverlaufes wurde hier verzichtet und nur der Effekt in Abhängigkeit von der Stromstärke untersucht. Der Effekt war hier wegen des im ganzen Bereich im Vergleich mit Wismut sehr kleinen Temperaturkoeffizienten sehr schwach und konnte nur mit der Glühlampe als Strahlungsquelle gemessen werden. Tabelle III gibt wieder einen Ausschnitt aus dem Meßprotokoll, Fig. 6 die graphische Darstellung des Verlaufes. Abszisse ist das Quadrat der Stromstärke in willkürlichen Einheiten (Spalte 2 der Tabelle III). Diese Skala ist mit geringem

Tabelle III.

Meßprotokoll vom 11. 12. 34.
Konstantan 100 μ · 10 μ, Temperatur des Trägers etwa — 120°, Frequenz 130 Hz.

1	2	3	4	5	6
I	I^2	A_{ges}	A_{st}	A	A/I
$180 \cdot 10^{-3}$	324	23,5	1	22,5	125
195	381	16	1	15	75
205	421	8	1	7	34
215	463	gleich		0	0
225	508	7,5	1	6,5	29
235	552	23,5	1	22,5	98
250	625	57	1	56	224

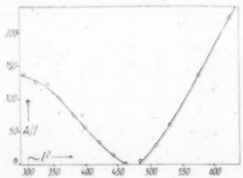

Fig. 6. Periodische Widerstandsänderung als Funktion der pro Zeiteinheit zugeführten Energie bei Konstantanband.

Fehler gleichzeitig als lineare Leistungsskala anzusehen und somit gleichzeitig als lineare Temperaturskala[1]). Zum Vergleich sind in Tabelle IV

Tabelle IV.

Temperaturkoeffizient des Konstantans bei verschiedenen Temperaturen nach Sommerville.

ϑ in °C	α	ϑ in °C	α
12,5	+ 0,000008	350	— 0,000012
25	+ 0,000002	400	0,000000
50	— 0,000014	450	+ 0,000014
100	— 0,000033	525	+ 0,000047
225	— 0,000020		

einige Werte des Temperaturkoeffizienten bei verschiedener Temperatur nach Sommerville[2]) zusammengestellt. Der Temperaturkoeffizient des Konstantans wird wegen seiner absoluten Kleinheit von geringen Schwankungen in der Zusammensetzung und von Bearbeitungseffekten relativ stark beeinflußt, weshalb ein absoluter Vergleich nicht möglich ist.

Eine qualitative Gegenüberstellung zeigt indessen deutlich die Parallelität zwischen Temperaturkoeffizient und Effekt. Auch hier wird eine Nullstelle des Effektes beobachtet[3]).

1) Vgl. S. 437.

2) Die der Fig. 1 zugrunde liegenden Messungen von Eucken und Förster wurden bei einer etwa 10^4mal so kleinen Stromdichte ausgeführt, so daß dort derartige Vorgänge ausgeschlossen waren.

1) Vgl. S. 439.

2) Nach Gürtlers Handbuch der Metallographie II, 2, VI, 293.

3) Bei der ersten Nullstelle des Temperaturkoeffizienten kurz über Zimmertemperatur konnte der Effekt noch nicht erfaßt werden.

IV. Ergebnis der Untersuchung.

Die von Majorana aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse sind nicht beweiskräftig für die Existenz eines in einer Widerstandserhöhung bestehenden lichtelektrischen Effektes. Seine Versuche zur Abtrennung des thermischen Anteiles von dem hypothetischen Photoeffekt sind unzulänglich. Die Trennung gelingt dagegen vollständig an Nullstellen des Temperaturkoeffizienten, wo der thermische Effekt fehlen muß. Die Meßergebnisse zeigen, daß hier der gesamte Effekt verschwindet. Daraus folgt, daß der von Majorana beobachtete Effekt einer rein thermischen Wirkung entspricht und daß der hypothetische Photoeffekt noch weit jenseits der Meßgrenzen von Majorana sicher nicht existiert.

Zusammenfassung.

Die Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand der Metalle besteht nach den bisherigen Kenntnissen in einer Ablösung von Elektronen und daraus folgender Widerstandsverminderung.

Q. Majorana hat Versuche ausgeführt, nach welchen Metalle bei periodischer Bestrahlung eine periodische Widerstandserhöhung erleiden. Nach Majorana besteht dieser Effekt aus einem rein thermischen Anteil und einem noch unbekannten inneren lichtelektrischen Effekt. Er versucht, diese beiden Teilwirkungen mittels zusätzlicher Kühlung und durch Erhöhung der Bestrahlungsfrequenz zu trennen. Es wird in der vorliegenden Untersuchung gezeigt, daß mit diesen Mitteln eine völlige Beseitigung des thermischen Effektes nicht zu erreichen ist.

Die Trennung gelingt vollständig dann, wenn der Temperaturkoeffizient des Widerstandes, welcher den thermischen Effekt bedingt, verschwindet. Derartige Nullstellen des Temperaturkoeffizienten weisen neben schlecht definierten Metallfolien dünne Wismuteinkristalldrähte sowie gewisse Legierungen auf. Durch parallele Messung des Widerstandes und des Effektes wird gezeigt, daß der Gesamteffekt durch den Temperaturkoeffizienten bedingt ist, und daß er an dessen Nullstellen vollständig verschwindet.

Aus der Untersuchung ergibt sich, daß der von Majorana beschriebene Effekt eine ausschließlich thermische Wirkung darstellt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Eucken, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bei ihrer Durchführung meinen ergebensten Dank aussprechen.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bemerkung der Schriftleitung: Herr Professor Majorana, dem wir die vorstehende Arbeit vor dem Erscheinen zugänglich gemacht hatten, teilt uns mit, daß er demnächst eine Arbeit in unserer Zeitschrift veröffentlichen will, die neue experimentelle Beiträge zu dem von ihm festgestellten Effekt liefern wird.

(Eingegangen 10. Januar 1935.)

Die Bestimmung der spezifischen Ionisation des einzelnen α-Teilchens.

Von Georg Stetter und Willibald Jentschke.

Einleitung.

Die Messungen der spezifischen Ionisation von Korpuskularstrahlen konnten bis vor einigen Jahren nur an relativ dichten Bündeln von Strahlen vorgenommen werden. Die so aufgenommenen „Bündelkurven", z. B. die Braggsche Kurve für α-Strahlen, ließen, auch bei einigermaßen homogener Strahlung, nur gewisse Vermutungen bezüglich der Einzelkurve zu.

Den ersten Versuch zur Bestimmung der Ionisation des Einzelteilchens machten Feather und Nimmo (1) durch photometrische Messung des an Wilsonschen Nebelbahnen gestreuten Lichtes. Die Auswertung erfordert die Annahme der Proportionalität des Streulichtes mit der Ionendichte und ist schon deshalb einigermaßen unsicher.

Weiter haben E. A. W. Schmidt und G. Stetter (2) mit Hilfe des Röhrenelektrometers (3) die Ionisation einzelner α- und H-Strahlen am Ende der Reichweite bestimmt. Das von ihnen angewendete Verfahren bestand in folgendem: Die Ionisationskammer war so tief, daß sich die Strahlen in ihr totliefen. Sie werden – mit dem Röhrenelektrometer – einzeln registriert und nach der Größe geordnet. Man kann nun in der Ausschlagsstatistik eine an sich beliebige Einteilung in Gruppen treffen; wenn man nur dieselbe Einteilung bei verschiedenen Absorptionen wiederholt, so erhält man für jede Gruppe, also jede Reichweite, die integrale Ionisation vom Ende der Reichweite her. Durch Differenzbildung folgt hieraus die übliche Ionisationskurve. Das Verfahren erfordert keine auch nur annähernde Homogenität der Strahlung und macht bloß die Voraussetzung, daß die Gesamtionisation eine monotone Funktion der Reichweite sei. Trotz der etwas umständlichen Auswertung müßte es prinzipiell recht genaue Resultate ergeben; leider war die betreffende

Anordnung mit einigen technischen Mängeln behaftet, wodurch die Genauigkeit völlig ungenügend wurde, wenigstens bei den α-Strahlenversuchen. Bei den Versuchen mit *H*-Strahlen war dies aus verschiedenen Gründen nicht der Fall; deshalb soll auch die dort festgelegte Ionisationskurve für den einzelnen *H*-Strahl zum Vergleich weiter unten wiedergegeben werden[1]).

Es war seinerzeit beabsichtigt, die Bestimmung der α-Kurve nach der gleichen Methode, unter Vermeidung der erkannten Fehler, zu wiederholen. Inzwischen boten sich durch das neu konstruierte Doppelröhrenelektrometer (5), das zwei gleichzeitige Registrierungen an einem Strahl vorzunehmen gestattet, neue Möglichkeiten. Wir konnten eine Methode entwickeln, die etwas weniger Material erfordert als die Methode von Schmidt und Stetter; vor allem aber ist die Art der Auswertung viel einfacher und durchsichtiger. Über die Durchführung der Versuche im einzelnen und ihre immerhin recht mühsame Ausarbeitung wird der eine von uns (W. Jentschke) in den Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 356 (Wiener Berichte) ausführlich berichten. Hier soll nur kurz das Wesentliche der neuen Methode skizziert und sollen die wichtigsten Meßergebnisse wiedergegeben werden.

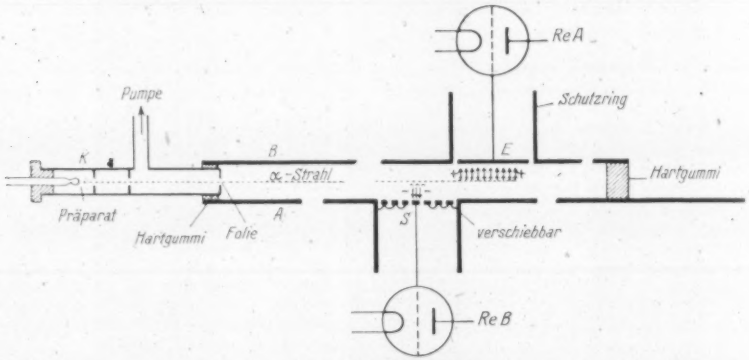

Fig. 1. Doppel-Ionisationskammer.

Die Methode.

Fig. 1 zeigt schematisch die verwendete Doppelionisationskammer. Wie man sogleich sieht, ist das Prinzip des Schutzringplattenkondensators mit transversalem Feld verwendet. Das Besondere ist nur, daß dem α-Strahl, der aus der Kanone *K* kommt, an zwei Stellen Ionen entnommen werden. Erstens an der Endplatte *E*, die in solcher Entfernung angeordnet ist, daß alle Strahlen eines Bündels normaler Reichweitenstreuung unter ihr endigen, und zweitens an der Sonde *S*, einer ganz schmalen (0,8 mm) Elektrode, die im Laufe einer Versuchsserie vom Anfang bis Ende der Reichweite verschoben werden kann. Jede dieser beiden Elektroden ist mit einem Röhrenelektrometer verbunden. Die beiden Elektrometer müssen zur Aufrechterhaltung des Feldes in der Ionisationskammer auf verschiedenem Grundpotential gehalten werden. Sie verstärken vollkommen getrennt und vereinigen ihre Tätigkeit erst wieder auf dem photographischen Registrierstreifen, wo die zeitliche Koinzidenz die Zusammengehörigkeit zweier Ausschläge erkennen

Fig. 2. Beispiel der Doppelregistrierung. Zeitliche Reihenfolge von rechts nach links.

1) An dieser Stelle muß noch eine kürzlich erschienene Notiz von H. Schulze (4) erwähnt werden, weil durch ihren Titel der Eindruck entstehen kann, daß es sich hierbei um das hier untersuchte Problem handelt. Tatsächlich ist das nicht der Fall (Herr Schulze war so freundlich, auf unsere Anfrage dies zu bestätigen); es werden zwar Ausschläge, die von Einzelteilchen herrühren, gemessen, jedoch wird hernach über diese Größen gemittelt (der „wahrscheinlichste Wert" gebildet). Bei uns dagegen soll die Ionisationskurve jeder individuellen Reichweite bestimmt werden.

läßt. Fig. 2 gibt ein Beispiel dieser Doppelregistrierung.

Wenn wir nun alle Sondenausschläge, die zu einer bestimmten Endplattenausschlagsgröße gehören, zusammenstellen, so haben wir offenbar bereits die fertige Ionisationskurve für das Einzelteilchen. Dabei haben wir allerdings die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die Ionisationskurven von Teilchen gleicher Reichweite untereinander gleich sind. Wirklich durchmessen können wir ja nicht die ganze Kurve an ein und demselben Teilchen, d. h. wir könnten es allenfalls mit einem ganz ungeheuren experimentellen Aufwand (etwa mit 20 Röhrenelektrometern). Das ist aber auch keineswegs notwendig, weil unsere Resultate die Richtigkeit obiger Voraussetzung bestätigen. Die Streuung der Ausschlagswerte ist nämlich nicht größer, als dies aus technischen Gründen zu erwarten ist, und sie ist von konstantem Betrage, obwohl doch die Ionenzahlen längs der Bahn ziemlich stark variieren.

Die Auswertung erfolgt so, daß jeder Registrierstreifen, entsprechend je einer Sondenstellung, in eine zweidimensionale Statistik umgeschrieben wird, d. h. die Teilchenzahlen werden in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, dessen eine Achse Sondenausschlag, dessen andere Achse Endplattenausschlag bedeutet. Auch jede einzelne solche Statistik stellt bereits ein Stück Ionisationskurve dar, wenn auch nicht ganz das Gesuchte. Hier müßten wir nämlich die Voraussetzung machen, daß auch Teilchen verschiedener Restreichweiten, wie sie durch die Reichweiteschwankungen bedingt sind, in ihren Ionisationskurven übereinstimmen, wenn man die Enden zur Deckung bringt. Wir haben es nicht nötig, diese Voraussetzung zu machen, obwohl sie sich nachträglich als richtig herausstellen wird. Die Einzelstatistiken werden so weiter verarbeitet, daß sie, wie oben erwähnt, die Folge sämtlicher zu einem bestimmten Endplattenwerte gehörigen Sondenwerte darstellen.

Diese mosaikartig zusammengesetzte Ionisationskurve muß durch Integration natürlich die Gesamtionisation ergeben; eine große Genauigkeit der Übereinstimmung ist hier nicht zu erwarten, da die Ansprüche an die exakte Ausführung der kleinen Sonde und deren Einstellung nicht allzu groß sein können; tatsächlich ergab sich gegen die gemessene Gesamtionisation praktisch kein Unterschied. Diese gute Übereinstimmung ist nur dann möglich, wenn das Feld der Sonde einwandfrei definiert ist. Diesem Zwecke dient eine Formgebung der der Sonde benachbarten Platte, wie sie aus der Figur ersichtlich ist. Sie ist in Streifen zerlegt, die Sondenbreite und Spaltbreite periodisch wiederholen. Das durch die Sonde gestörte Feld wird dadurch wieder regelmäßig und die wirksame Sondenbreite leicht berechenbar.

Die Gesamtionisation wurde gemessen, indem statt der Sonde und der Schutzplatten eine große isolierte Elektrode eingesetzt wurde. Die Endplatte E wurde beibehalten, so daß auch hier wieder die gesuchte Größe in Abhängigkeit von der speziellen Reichweite bestimmt werden konnte.

Die α-Kanone K war evakuiert und mit einer sehr dünnen Zaponlackfolie (0,8 mm Luftäquivalent) verschlossen. Wir haben uns davon überzeugt, daß durch diese Absorption weiter keine Fehler entstehen. Als α-Strahlquellen dienten sowohl *Po* als auch *ThC*.

Wir haben alle Messungen gleich so angelegt, daß wir überall die absoluten Ionenzahlen angeben können. Die Eichung der Röhrenelektrometer erfolgte mit genau bekannten Influenzladungen. Im übrigen ist die Fehlergrenze hauptsächlich durch den unruhigen Hintergrund gegeben; wir halten unsere Zahlen absolut genommen für genau auf 1 Proz. Die relative Genauigkeit ist sicher größer.

Ergebnisse.

Es ist aus früheren Untersuchungen ganz anderer Art bekannt, daß die Reichweitenstreuung der α-Teilchen zum allergrößten Teil bereits am Anfang der Reichweite zustande kommt. Daraus kann man vermuten, daß in den letzten Zentimetern der Ionisationsverlauf für alle Strahlen der gleiche ist. Das ist nun nach unseren Messungen tatsächlich der Fall. Es wurden die Ionisationskurven für die — infolge der Streuung — verschiedenen Reichweiten einzeln aufgestellt und innerhalb der Fehlergrenzen gleich gefunden. Am Anfang der Reichweite müssen dann Verschiedenheiten vorliegen, nur

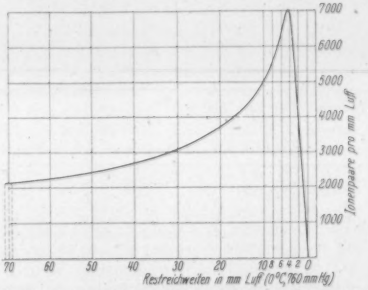

Fig. 3. Ionisationskurve des Einzelteilchens. (Gemessen an *ThC'*; der Beginn der Reichweite wurde wegen der durch die α-Kurve bewirkten Feldstörung nicht durchgemessen).

kann man sie wegen des flachen Verlaufes der Kurve an dieser Stelle nicht feststellen. Der praktisch meßbare Unterschied ergibt sich so, als ob bei den durch die Streuung verkürzten Strahlen vorne, also am Anfang der Reichweite, ein verschieden großes Stück fehlen würde. Es läßt sich also praktisch eine für jedes Einzelteilchen gültige Kurve angeben, etwa für die mittlere Streureichweite, die dann nur am Anfang der Reichweite etwas zu verlängern oder zu verkürzen ist (Fig. 3).

Die Distanz des Maximums vom Ende der Kurve beträgt bei 0° C und 760 mm *Hg* 4,4 ± 0,3 mm.

Für den praktischen Gebrauch ist eine Tabelle wertvoller, weshalb auch diese wiedergegeben sei:

Spezifische Ionisation und Gesamtionenmenge des Einzelteilchens in Luft bei 0°C und 760 mm *Hg*.

Restreichweite in mm	Ionenzuwachs pro mm Luft	Gesamtionisation	Restreichweite in mm	Ionenzuwachs pro mm Luft	Gesamtionisation
1	1050	1050	36	2840	146160
2	3050	4100	37	2800	148960
3	5100	9200	38	2760	151720
4	6450	15650	39	2730	154450
5	7000	22650	40	2700	157150
6	6700	29350	41	2670	159820
7	6250	35600	42	2630	162450
8	5750	41350	43	2600	165050
9	5420	46770	44	2570	167620
10	5160	51930	45	2550	170170
11	4930	56860	46	2530	172700
12	4730	61590	47	2510	175210
13	4550	66140	48	2490	177700
14	4420	70560	49	2470	180170
15	4290	74850	50	2450	182620
16	4170	79020	51	2430	185050
17	4040	83060	52	2410	187460
18	3930	86990	53	2390	189850
19	3840	90830	54	2380	192230
20	3760	94590	55	2360	194590
21	3680	98270	56	2350	196940
22	3600	101870	57	2330	199270
23	3530	105400	58	2310	201580
24	3470	108870	59	2290	203870
25	3410	112280	60	2270	206140
26	3350	115630	61	2260	208400
27	3290	118920	62	2240	210640
28	3230	122150	63	2220	212860
29	3170	125320	64	2210	215070
30	3120	128440	65	2200	217270
31	3070	131510	66	2190	219460
32	3020	134530	67	2180	221640
33	2970	137500	68	2170	223810
34	2930	140430	69	2160	225970
35	2890	143320	70	2150	228120

Wir wiederholen, daß zu Beginn der Bahn kleine Unterschiede vorhanden sein müssen, was wir in der folgenden schematischen Fig. 4 übertrieben darstellen wollen.

Jedenfalls müssen wir jetzt auch erwarten, daß verschiedenen Reichweiten[1]) auch verschiedene Gesamtionenmengen zukommen, worüber bis jetzt nichts bekannt war. Tatsächlich haben unsere Messungen solche Unterschiede ergeben, und zwar in der erwarteten Größe (siehe etwa Fig. 3 und 4), das ist ± 3000 Ionen für *Po*α-Strahlen.

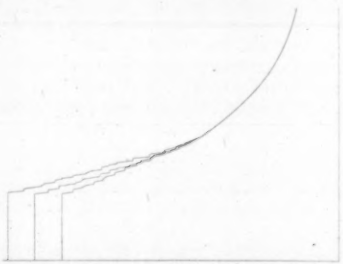

Fig. 4. Schematische Darstellung des die Reichweiteschwankungen verursachenden Ionisationsverlaufes.

Die mittlere Gesamtionisation ergibt sich zu 147500 El. Qu. für *Po*α-Teilchen.

Daraus erhält man für die von *Po* pro elektrostatische Einheit Sättigungsstrom (einseitig gemessen) ausgesendete Anzahl von α-Teilchen eine Größe von 28400. Der bis jetzt gebrauchte Wert von 28000 müßte deshalb um etwa 1,5 Proz. erhöht werden.

Man kann nun zum Vergleich aus der Ionisationskurve des Einzelteilchens durch Summierung über sämtliche Teilchen unter Zugrundelegung der normalen Reichweitenstreuung eine „Bündelkurve" konstruieren: Fig. 5 gibt die

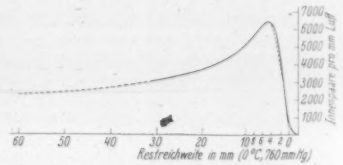

Fig. 5. Braggkurven (Bündelkurven).
——— *ThC'*-Kurve noch Henderson.
----- *ThC'*-Kurve, konstruiert aus Ionisationskurve des Einzelteilchens.

so errechnete Bündelkurve für *ThC'* wieder. Diese Kurve stimmt gut mit der von G. H. Henderson (6) experimentell bestimmten überein.

[1]) Hier ist natürlich immer gemeint: verschieden, infolge der Streuung (straggling), nicht etwa infolge verschiedener Anfangsenergie.

Diskussion.

Die Versuche wurden in der Hauptsache deswegen unternommen, um einwandfreie Daten für die elektrometrischen Arbeiten auf kernphysikalischem Gebiet zu schaffen. Bei diesen Arbeiten ist es nämlich sehr wichtig, aus den gemessenen Ionenmengen möglichst genau auf die Restreichweite schließen zu können. Aber auch die spezifische Ionisation, die bekanntlich

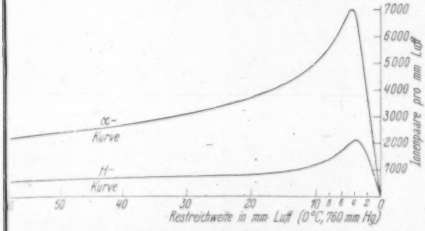

Fig. 6. Spezifische Ionisationskurve des einzelnen α- und *H*-Strahles.

ein wertvoller Behelf zur Unterscheidung von Strahlen verschiedener Art ist, soll möglichst genau bekannt sein[1]). In diesem Zusammenhange geben wir in Fig. 6 unsere neue α-Kurve zusammen mit der *H*-Kurve von Schmidt und Stetter (l. c.) wieder.

Nun hat andrerseits der Verlauf der Ionisation längs der Bahn des α-Teilchens, insbesondere im Zusammenhang mit der Reichweitenstreuung (straggling), ein gewisses theoretisches Interesse. Die Streuung ist ja bekanntlich erheblich größer, als eine rein statistische Betrachtung der Zusammenstöße des α-Teilchens mit den Gasmolekülen erwarten ließe (7). Es muß sich, das kann man zunächst sagen, um gröbere Erscheinungen handeln, d. h. um eine Anzahl von Einzelprozessen, die wesentlich seltener, aber auch energiereicher sein müssen als die Mehrzahl der Zusammenstöße im Gase. Damit stimmt auch der Befund, daß die Streuung hauptsächlich in den ersten Zentimetern eintritt: energiereichere Teilchen haben ja ganz allgemein eine größere Wahrscheinlichkeit, einen energiereicheren Prozeß auszulösen.

Wir wollen hier nicht näher auf die diesbezüglichen theoretischen Vermutungen eingehen, sondern nur bemerken, daß sich aus unseren Resultaten eine weitere Bedingung für diesen zunächst unbekannten Prozeß ergibt: Er muß in der Hauptsache Energie in anderer Weise als durch Ionisation verbrauchen, denn gerade die Teilchen mit verkürzter Reichweite, also mit dem zusätzlichen Energieverlust, haben eine entsprechend kleinere Gesamtionisation aufzuweisen.

Es ist vielleicht am ehesten an eine Ionisation innerer Schalen mit nachfolgender Ausstrahlung von Energie zu denken. Zu prüfen wäre eine derartige Annahme durch vergleichende Messungen in verschiedenen Gasen.

[1]) Näheres siehe etwa bei E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, Wiener Ber. **139**, 139, 1930; G. Stetter u. J. Schintlmeister, Wiener Ber. **142**, 427, 1933.

Literaturverzeichnis.

1) R. K. Nimmo u. N. Feather, Proc. Cambr. Soc. **24**, 139, 1928.
2) E. A. W. Schmidt u. G. Stetter, Wiener Ber. **139**, 123, 1930.
3) G. Ortner u. G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **54**, 449, 1929.
4) H. Schulze, Physik. Zeitschr. **36**, 68, 1935.
5) G. Stetter u. J. Schintlmeister, Wiener Ber. **142**, 427, 1933.
6) G. H. Henderson, Phil. Mag. **42**, 549, 1921.
7) N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915; L. Flamm, Wiener Ber. **123**, 1393, 1914; **124**, 597, 1915.

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 14. März 1935.)

Über eine interessante Eisbildung an Baumstämmen.

Von A. Naumann.

Wer in den Tagen um die Jahreswende 1933/34 in höhergelegene Wälder unserer deutschen Mittelgebirge, insbesondere des Erzgebirges, kam, der konnte dort unter günstigen Umständen eine interessante Erscheinung beobachten. Der Sprühregen, der bei einer Temperatur von etwa 0° C nach längerer Kälteperiode dort niederging, führte zu bizarren Eisgebilden an Bäumen, Telegraphenmasten usw. Es ist bekannt geworden, daß die Eislast erheblichen Schaden am Waldbestand anrichtete.

Im Waldinnern und an windgeschützten Stellen umgaben sich die Bäume mit einem dicken, gleichmäßigen Eismantel. An einzelnstehenden Bäumen und an Waldrändern aber konnte Verf. im Wintersportgebiet des Aschberges zwischen Muldenberg und Klingenthal im Vogtland eine Eisbildung beobachten, die auch strömungstechnisch von Interesse ist. Sie trat, im Gegensatz zu der häufigeren auf der Windseite auftretenden Rauhfrostbildung, im wesentlichen nur auf der dem Winde abgewendeten Seite der Baumstämme auf. Dort zeigten die Eisgebilde eine Form, wie sie etwa Fig. 1 oder besonders auffallend Fig. 2 darstellt, während

auf der Luvseite die Stämme nur mit einer dünnen Eisschicht versehen waren. Die Länge der Eisgebilde (von der Mittelebene des Baumstammes an gerechnet) betrug etwa 1 bis 1,2 Stammdurchmesser.

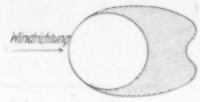

Fig. 1.

Fig. 2.

Aus hydrodynamischen Versuchen über die Strömungsform am Zylinder wissen wir, daß sich hinter diesem ein Totwassergebiet ausbildet, dessen Form der oben skizzierten Form der Eisgebilde ganz ähnlich ist. Die Strömung teilt sich im vorderen Staupunkt A (Fig. 3), bleibt dann der Zylinderfläche anliegend, bis sie sich in B,

Fig. 3.

dessen Lage auf der Zylinderfläche von der Reynoldsschen Zahl abhängt, ablöst. Es bildet sich beiderseits eine Diskontinuitätsfläche als Begrenzung des sog. Totwassergebietes. Im Innern des Totwassers herrscht schwache Rotation. Vom Totwassergebiet lösen sich periodisch abwechselnd links und rechts Wirbel ab, die das bekannte Bild der Kármánschen Wirbelstraße ergeben. Die Fig. 3 stellt ein Momentbild des Strömungszustandes dar. In einem um $^1/_2$ Periode der Wirbelablösung verschobenen Zeitpunkt hat sich das Strömungsbild links und rechts von der Strömungsachse vertauscht. Im zeitlichen Mittel ist demnach die Unsymmetrie des Strömungsbildes nicht mehr vorhanden, das Totwassergebiet hat also symmetrische Form. Die Größe des Totwassergebietes ist von der Reynoldsschen Zahl abhängig; sie ist von Linke[1]) gemessen worden.

Während des Sprühregens herrschte ein gleichmäßiger SSO-Wind. Man kann sich nun die Entstehung der Gebilde etwa folgendermaßen vorstellen. Im Windschatten, also im „Totwasser" des Zylinders, des Baumstammes, setzten sich feine Wassertröpfchen unter sofortigem Gefrieren an, in ähnlicher Weise, wie auch hinter Brückenpfeilern ein Ansammeln des Flußsandes erfolgt. Das Gebilde konnte solange wachsen, bis das gesamte Totwassergebiet eiserfüllt war.

In der Form der Fig. 2 spiegeln sich die beiden großen Wirbel wider, die links und rechts hinter dem Zylinder liegen. Diese Form kann wohl nur unter besonders günstigen Verhältnissen sich ausbilden.

Eine, allerdings infolge ungenügender Beobachtungsdaten nur rohe Abschätzung liefert auch quantitativ eine Übereinstimmung zwischen der in der freien Natur beobachteten Erscheinung und den Laboratoriumsversuchen. Nimmt man, entsprechend den meteorologischen Beobachtungsdaten dieser Tage, einen SSO-Wind der Stärke 2 bis 3, also eine Windgeschwindigkeit u von im Mittel etwa 4 m/sec, und eine kinematische Zähigkeit der Luft $\nu = 0{,}15$ cm²/sec an, so ergibt sich bei einem Durchmesser d des Baumstammes von 20 cm eine Reynoldssche Zahl $Re = \frac{u\,d}{\nu} = 53000$. Nach den Messungen von Linke nimmt die Länge des Totwassergebietes mit steigender Reynoldsschen Zahl allmählich ab, bis sie von $Re = 20000$ ab (nach Erreichen des quadratischen Widerstandsgesetzes) konstant bleibt; sie beträgt dann etwa das 0,5fache des Zylinderdurchmessers (vom hinteren Staupunkt aus gerechnet), oder: wenn man von der Mittelebene des Zylinders aus mißt, ergibt sich eine Totwasserlänge, die dem Zylinderdurchmesser ungefähr gleich ist. Dies ist auch die bereits erwähnte, tatsächlich beobachtete Länge der Eisgebilde hinter den Baumstämmen.

Daß die Beobachtung überhaupt in so schöner Form möglich war, ist wohl nur durch das Zusammentreffen einer Reihe dafür günstiger Umstände zu erklären. Abgesehen von den klimatischen Bedingungen (Sprühregen nach Kälteperiode) muß eine besondere Gleichmäßigkeit der Windrichtung vorgelegen haben. Andernfalls wären nicht so ausgeprägte einseitige Formen entstanden, die genau den Ergebnissen der unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführten Laboratoriumsversuche entsprechen, wie denn auch im Waldinnern die Erscheinung nicht ausgeprägt war.

Die quantitative Übereinstimmung trotz der sehr rohen Abschätzung darf dabei nicht zu sehr verwundern. Da bei $Re = 20000$ das quadratische Widerstandsgesetz des Zylinders erreicht

1) W. Linke, Neue Messungen zur Aerodynamik des Zylinders, Physik. Zeitschr. **32**, 900, 1931; L. Schiller u. W. Linke, Druck- und Reibungswiderstand des Zylinders, Zeitschr. Flugtechn. Motorluftschiffahrt **24**, 193, 1933.

ist und da erfahrungsgemäß sich in diesem Gebiet mit konstantem Widerstandskoeffizienten auch das Strömungsbild nicht wesentlich ändert, würde man für eine Reynoldssche Zahl 40000 (entsprechend einer Windgeschwindigkeit von 3 m/sec) oder auch 67000 (entsprechend 5 m/sec) ebenfalls eine Totwasserlänge von einem Zylinderdurchmesser erhalten. Auch diese Unempfindlichkeit gegen Schwankungen der Windgeschwindigkeit dürfte mit zur guten Ausbildung der Eisgebilde beigetragen haben. Ebenso dürfte eine genauere Berücksichtigung der kinematischen Zähigkeit kein erheblich anderes Ergebnis liefern.

Leipzig, Abteilung für angewandte Mechanik und Thermodynamik beim Physikalischen Institut der Universität, 18. Januar 1934.

(Eingegangen 30. März 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Werner Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. Zwei Vorträge. 8°. 75 Seiten. Leipzig 1935. Verlag von S. Hirzel. RM 2.—.

Der erste Vortrag wurde auf der Naturforscher-Gesellschaft in Hannover 1934 gehalten und ist schon in den Naturwissenschaften erschienen. Beginnen wir mit dem zweiten, weniger bekannten Vortrag, der in der Sächsischen Akademie im Jahre 1932 gehalten wurde. Sein Titel ist: „Zur Geschichte der physikalischen Naturerklärung." Der Inhalt läßt sich in den etwas pessimistisch klingenden Satz zusammenfassen: „Grundsätzliche Fortschritte in der Naturerklärung werden fast immer durch einen Verzicht auf Anschaulichkeit erkauft." Dieser Satz wird von den Anfängen der griechischen Naturphilosophie her schrittweise erläutert. Bei den Atomistikern Leukipp und Demokrit bleiben die Qualitäten der Dinge unerklärt; alles wird auf die quantitativen Verhältnisse, Gestalt, Bewegung, räumliche Lagerung der Atome im leeren Raum „abgebildet". Das Problem des leeren Raumes und seiner Beziehung zur Materie blieb unanalysiert, von Demokrit bis Newton und Maxwell, und konnte erst durch die allgemeine Relativitätstheorie bearbeitet werden, aber wiederum unter Verzicht auf die altgewohnte Anschaulichkeit. Plato unterscheidet die wahre Erkenntnis vom Wesen der Dinge, die „Episteme", die er den Philosophen zuspricht, von der Einsicht in den Zusammenhang der Dinge, der „Dianoia" die von der Naturwissenschaft geleistet wird. Die moderne Naturwissenschaft hat seit Galilei zwangsweise dazu geführt, auf die Wesensschau zu verzichten und den Zusammenhang der Dinge durch mathematische Relationen darzustellen — unter Protest der romantischen Schule, in deren Namen Lorenz Oken einmal sagte: „Nicht durch Stoßen und Schlagen schafft ihr die Welt, sondern durch Beleben. Wäre der Planet tot, so könnte er von der Sonne nicht angezogen werden." — Aber nun kommt der letzte und schmerzlichste Verzicht: Indem die Atomphysik das Programm Demokrits erfüllte und alle Qualitäten der Materie auf Konfigurationseigenschaften der Elementarteilchen zurückführte, mußte sie auch die Geometrie des Atoms ihrer objektiven Wirklichkeit entkleiden. Erst das Experiment, das der Beobachter an ihm anstellt, erzwingt von dem Atom die Angabe seines Ortes und seiner Bewegung. Die geometrischen Eigenschaften sind vor den anderen nicht mehr bevorzugt. Ob es bei diesem Verzicht bleiben muß? Vom Standpunkt der eigentlichen Physik scheint das unausbleiblich. Aber könnte es nicht eine Metaphysik geben, die weiterbaut, ohne die Gesetze der eigentlichen Physik zu verletzen? Heisenberg ist weise genug, diese Frage offenzulassen. „Der Versuch, die Unmöglichkeit dieser letzten Art von Naturverständnis erkenntnistheoretisch zu beweisen und zu zeigen, daß die mathematische Analyse der einzig gangbare Weg war, scheint mir ebenso bedenklich wie die entgegengesetzte Behauptung, es sei ein Verständnis der Natur auf philosophischem Wege ohne Kenntnis ihrer formalen Gesetze möglich." —

Über den ersten Vortrag: „Wandlungen der Grundlagen der exakten Naturwissenschaft in jüngster Zeit", wollen wir uns kurz fassen. Wer ihn wie der Ref. in Hannover gehört hat, erhielt den stärksten Eindruck von der souveränen Art, mit der der junge Gelehrte die gesamte Gedankenarbeit der Vergangenheit und Gegenwart umfaßte und von der Darstellungskunst, mit der er historische Vergleiche — die Entdeckung des Columbus und die Gestalt der Erde — zur Erläuterung des abstrakten Sachverhalts heranzog, einen Eindruck, dem der Vorsitzende der Naturforscher-Gesellschaft, Carl Bosch, warmen Ausdruck verlieh. Von der klassischen Physik und der in ihren Methoden so wesentlich verschiedenen Quantenphysik geht der Vortrag über auf ihr Verhältnis zu den andersgearteten Geistesrichtungen — Philosophie, Biologie, Kunst, die ihre eigenen, in sich konsequenten Gesetze entwickeln sollen und sich von den Gesetzen der reinen Physik möglicherweise abschließen werden. „Früher konnte das Vorbild der exakten Naturwissenschaft zu philosophischen Systemen führen, in denen eine bestimmte Wahrheit — etwa das „cogito ergo sum" des Cartesius — den Ausgangspunkt bildete, von dem aus alle weltanschaulichen Fragen angegriffen werden sollten. Die Natur hat uns jetzt aber in der modernen Physik aufs deutlichste daran erinnert, daß wir nie hoffen dürfen, von einer solchen festen Operationsbasis aus das ganze Land des Erkennbaren zu erschließen. Vielmehr werden wir zu jeder neuen Erkenntnis immer wieder von neuem in die Situation des Columbus kommen müssen, der den Mut besaß, alles bis dahin bekannte Land zu verlassen, in der fast wahnsinnigen Hoffnung, jenseits der Meere doch wieder Land zu finden."

A. Sommerfeld.

W. Baumann und R. Mecke, Das ultrarote Sonnenspektrum von λ 10000 bis λ 7600 A.E. 4°. IV und 56 Seiten. Mit 6 Tafeln. Leipzig 1934. J. A. Barth. RM 12.—.

Dem Physiker, Astronomen und Geophysiker wird dies kleine Werk gleich willkommen sein. Es ist eine Ergänzung der bekannten „Revision of

Rowlands Preliminary Table". Die zugehörigen Aufnahmen wurden bei absichtlich tiefem Sonnenstande mit dem großen Bonner Gitter gemacht, sorgfältig vermessen und diskutiert. Die durchschnittlichen Abweichungen der Wellenlängen Baumann-Mecke von denen, die die International Astronomical Union 1928 vorgeschlagen hat, betragen ± 0.003 A.E. Wenn auch bewußt der Dopplereffekt der Sonnenrotation nicht berücksichtigt wurde, so ist doch die Genauigkeit voll ausreichend für das Hauptziel der Arbeit, das Studium der terrestrischen Absorptionslinien. In der Identifizierung und Termanalyse der Sauerstoff- und Wasserdampfbanden haben die Verfasser, besonders Mecke, seit Jahren ja schon sehr viel Schönes gebracht, was weitgehend hier verwendet wird. Natürlich bleibt noch viel zu tun übrig. Zur Kennzeichnung dieses sei eine kleine Tabelle der Einleitung zum Linienverzeichnis im Auszug hier wiedergegeben.

Die Tabelle enthält	3297	Linien
Davon sind erstmalig gemessen ..	1443	,,
Gesamtanzahl der in diesem Bereich liegenden, sicher als solche erkannten Wasserdampflinien .	837	,,
Durch die Analyse eingeordnet ..	363	,,
Durch Absorption direkt als H_2O erkannt	124	,,
Dem Sauerstoff angehörend	124	,,
Anzahl der Sonnenlinien	240	,,
Davon konnten Elementen zugeschrieben werden	150	,,

Also nur 7,3 Proz. der Linien gehören der Sonne selbst an und die H_2O-Banden sind z. T. sehr intensiv. Ein reiches Arbeitsfeld noch für die Physik, dann auch für die Geophysik. Da aber neuerdings die ultrarot empfindlichen Emulsionen auch in der Astrophysik in Gebrauch kommen, sind auch hier die neuen Tabellen erwünscht. Ein anderes aber sieht man noch: Für die so wichtige astronomische Kolorimetrie hat das ultrarote Gebiet wegen der starken, aber natürlich stets schwankenden irdischen Absorption die gleichen Gefahren wie z. T. in anderer Art das Ultraviolett. Hier wird man mehr und mehr auf den Bereich von etwa 4500 bis 7000 A.E. angewiesen.

Die Tabellen geben die λ nach Baumann und Mecke, sowie nach der Mount-Wilson-Bestimmung, ihre Intensität (Mount Wilson), die Schwingungszahlen nach Baumann und Mecke, sowie unter Bemerkungen Identifizierungen, Bandenterme usw. Sechs Kunstdrucktafeln stellen den Spektralbereich von 7745 bis 8728 A.E. dar als Ergänzung des bekannten Rowlandschen Atlasses. Alles in allem ein sorgfältig bearbeitetes und gesichtetes Tatsachenmaterial, das zu weiteren Arbeiten anregt, bzw. die Grundlagen gibt.

J. Hopmann.

V. Bjerknes, C. A. Bjerknes. Sein Leben und seine Arbeit. Aus dem Norwegischen ins Deutsche übertragen von Else Wegener-Köppen. V und 218 S. 8°. Mit 31 Abb. und 1 Bildnis. Berlin 1933. Julius Springer. RM 8.60, geb. RM 9.80.

Es ist nicht allzu häufig, daß in einer Wissenschaft Vater und Sohn Bedeutendes leisten. Ist es, wie hier, der Fall, so ist es eine besondere Freude, aus des Sohnes Hand ein Bild von des Vaters Leben und Wirken zu erhalten. Auch ein moderner Physiker wird mit großem Nutzen diese Lebensschilderung aus einer uns heute bereits weit zurückliegend erscheinenden Epoche lesen. Zeigt sie uns doch das schwere Ringen eines Mannes, der in derselben Richtung wie Maxwell gearbeitet hat und dessen hydrodynamische Experimente in gewissem Sinn das Verständnis der Maxwellschen Grundanschauung günstig beeinflußt haben.

Von gleichem Reiz wie die wissenschaftlichgeschichtliche Seite der Darstellung ist die kulturelle, die uns ein anschauliches Bild der allgemeinen geistigen Struktur vom Norwegen des vergangenen Jahrhunderts liefert. Sie wird auch einem Nichtphysiker die Lektüre zu hohem Genuß machen. Unter den Biographien der Physiker wird die Bjerknessche Darstellung vom Leben seines Vaters stets einen ersten Platz beanspruchen dürfen.

L. Schiller.

Arthur Haas, Kleiner Grundriß der theoretischen Physik. Kl.-8°. VII u. 183 S. Mit 22 Fig. Berlin und Leipzig 1934. Walter de Gruyter & Co. Geb. RM 5.30.

Der vorliegende Grundriß umspannt der Anlage nach die gesamte theoretische Physik. Er gliedert sich in 4 Teile: Mechanik (48 Seiten), Theorie des elektromagnetischen Feldes und des Lichtes (31 Seiten), Wärmelehre (37 Seiten) und Atomtheorie (51 Seiten). Der Teil „Mechanik" beginnt mit einer ziemlich elementaren Erklärung der kinematischen Grundbegriffe. Andererseits enthält der Teil „Theorie des elektromagnetischen Feldes" ein Kapitel von 12 Seiten über Relativitätstheorie, das alle Grundbeziehungen bis zu den kosmologischen Feldgleichungen angibt; und der Teil „Atomtheorie" führt die Diskussion der Experimente bis zum Neutron und Positron, die mathematische Ableitung bis zur Schrödinger-Gleichung und die prinzipiellen Überlegungen bis zur Unbestimmtheitsrelation.

Angesichts dieser Stoffülle erhebt sich die Frage, für welche Leser der Grundriß abgefaßt sein mag. Der Verfasser gibt im Vorwort an, er sei für solche Leser bestimmt, für die Physik nicht ein Hauptstudium, sondern nur die Ergänzung eines anderen Studiums bedeute; auch Studierenden der Physik selbst vermöge er vielleicht als erste Einleitung oder als Repetitorium zu dienen.

Einem Nichtphysiker oder einem physikalischen Anfänger wäre aber besser gedient gewesen, wenn drei Viertel des Inhalts gestrichen und die übrigbleibenden Überlegungen mit der zum ersten Verständnis nun einmal notwendigen Breite dargestellt worden wären. Beispielsweise wird es einem Anfänger, der die Optik verstehen will, nicht genügen, wenn die einzige Erwähnung der Interferenz (vor dem Kapitel über Wellenmechanik, wo der Begriff vorausgesetzt wird) lautet: „Da sich bei der Überlagerung von elektrischen Feldern die Feldstärken vektoriell addieren, und da dasselbe auch für die magnetischen Felder gilt, so folgt aus der elektromagnetischen Natur des Lichtes das bereits von Young 1800 aufgestellte optische Superpositionsprinzip, mittels dessen sich in bekannter Weise die Interferenzerscheinungen des Lichtes erklären lassen" (S. 71). Neben solche Unvollständigkeiten tritt als fühlbarste Folge des Raummangels, daß die meisten wichtigen Gedankengänge im Grunde gar nicht dargestellt, sondern nur angedeutet sind.

Als erste Einführung in die theoretische Physik ist der Grundriß daher zweifellos unbrauchbar.

Für einen Leser, der das Gebiet bereits kennt und sich nur die grundsätzlichen Zusammenhänge wieder ins Gedächtnis rufen lassen will, ist andererseits der Ausdruck, zumal in den Kapiteln über die moderne Physik, oft zu unexakt. Selbstverständlich sind die Tatsachen im ganzen stets korrekt wiedergegeben. Aber überall, wo die Sachverhalte logisch nicht mehr ganz einfach sind, fehlt diejenige Klarheit der Darstellung, auf die gerade der nicht ganz sattelfeste Leser Anspruch erheben muß, weil sie überhaupt erst den genauen Sinn der gebrauchten Worte deutlich macht. Ein krasses, aber charakteristisches Beispiel ist die Zusammenfassung der Unbestimmtheitsrelation in den Satz: „Es ergibt sich somit die schwerwiegende Folgerung, daß atomare Zustände überhaupt nicht determinierbar sind" (S. 177).

Dem Referenten scheint dieser Mangel noch bedenklicher als die allzugroße Knappheit. Statt den Leser durch die Schwierigkeiten hindurch zum wirklichen Verständnis zu führen, erleichtert ihm ein solcher Stil den trügerischen Glauben, er habe etwas von den Dingen verstanden, der doch bei der ersten Nötigung zur praktischen Bewährung zusammenbrechen muß. Man wird daher gerade vor der „Leichtverständlichkeit" des Buches warnen müssen; im Grunde kann man es mit gutem Gewissen nur solchen Lesern in die Hand geben, die es nicht mehr nötig haben.

C. F. v. Weizsäcker.

Bernard Kwal, Les Bases Physiques de la Télévision. Gr.-8. Mit 124 Abbildungen. 170 S. Paris 1934. Etienne Chiron. Frs. 15.—.

Das Buch behandelt in seinem ersten und zweiten Teil die physikalischen Erscheinungen, die der Bildtelegraphie und dem Fernsehen zugrunde liegen: Gasentladungen, Lichtelektrizität und den Kerreffekt. Die Darstellung ist anschaulich und bringt alles Wesentliche.

Der dritte Teil befaßt sich mit den Anwendungen dieser Erscheinungen auf die Bildübertragung und das Fernsehen und bespricht die verschiedenen Verfahren. Der Verfasser begnügt sich in der Hauptsache mit der Aufzählung der ihm bekannten Vorschläge und Ausführungen; der Unterschied zwischen technisch Brauchbarem und Wertlosem wird nicht scharf genug gemacht. So wird die Abtastung vom Film aus (Fernkino) überhaupt nicht behandelt, obwohl sie doch der zur Zeit praktisch einzig mögliche Ausweg aus dem — auch vom Verfasser beklagten — Lichtmangel am Sender ist. Auch im übrigen wird der neueste Stand der Technik, etwa die in Deutschland seit längerem durchgeführten Ultrakurzwellenübertragungen, nicht erwähnt.

Das Buch ist, wenigstens für uns, die wir über das Gebiet schon eine ansehnliche und gute Literatur haben, entbehrlich.

Friedrich Biedermann.

H. Schardin, Das Toeplersche Schlierenverfahren. (VDI-Forschungsheft 367.) Din A 4. 32 S. 79 Abb. Berlin 1934. VDI-Verlag. RM 5.—.

Das 1864 von A. Toepler angegebene Schlierenverfahren ermöglicht, geringe Dichtunterschiede in einem durchsichtigen Medium sichtbar zu machen. Trotz seiner stark erweiterten Anwendungsmöglichkeit hat das Verfahren seit Toepler keine nennenswerte Veränderung erfahren. Die Untersuchungen von Schardin werden daher von jedem, dem das Verfahren bei seinen Arbeiten nützen kann, sehr begrüßt werden. Sicherlich trägt die Arbeit auch dazu bei, die Anwendung des Verfahrens noch mehr zu verbreitern.

Der Verfasser entwickelt zunächst die optischen Grundlagen des Verfahrens, Empfindlichkeit der Anordnung und die Forderungen, die an Güte des optischen Gerätes (Linse bzw. Hohlspiegel) zu stellen sind. Das 2. Kapitel enthält die Theorie der Lichtablenkung in einer Schliere, im zylindrischen und rotationssymmetrischen Feld. Dann werden die Grundlagen einer quantitativen Auswertung von Schlierenaufnahmen entwickelt und an einigen Beispielen durchgeführt, so daß auch quantitative Aussagen über den Zustand innerhalb einer Schliere möglich sind. Besonderer Beobachtung wert sind die Richtlinien und Vorsichtsmaßregeln, die der Verfasser für die praktische Anwendung des Verfahrens gibt.

Ein besonderes Kapitel ist den Anwendungen gewidmet. Es werden eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten zusammengestellt und die Grundlagen für eine genaue Verwendung behandelt. Eins der Hauptanwendungsgebiete ist die Strömungsforschung, besonders die Untersuchung von Strömungsvorgängen bei hohen Geschwindigkeiten (nahe oder über der Schallgeschwindigkeit) und Konvektionsströmungen. Für letztere faßt Verfasser auch die in Betracht kommenden Modellgesetze zusammen. Weiterhin zeigt der Verfasser, daß es auch möglich sein muß, mit Hilfe des Schlierenverfahrens bei großen Amplituden und hohen Frequenzen den Schall unmittelbar sichtbar zu machen. Auf die vielen anderen Anwendungsmöglichkeiten sei hier nur hingewiesen. Eine größere Anzahl Abbildungen illustriert die textliche Formulierung aufs beste.

Für jeden experimentell arbeitenden Physiker oder Ingenieur kann der weitere Ausbau des Schlierenverfahrens wertvoll sein. In dieser Entwicklung bedeutet die vorliegende Untersuchung von Schardin einen wesentlichen Schritt.

A. Naumann.

F. Schnabel, Deutsche Geschichte im neunzehnten Jahrhundert. Band III: Erfahrungswissenschaften und Technik. IX und 500 S. Freiburg i. B. 1934. Herder & Co. RM 9.—, in Leinen RM 11.40.

Die Fülle des Materials hat es mit sich gebracht, daß die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik entweder von Fachleuten dieser Gebiete in inhaltlich engumgrenzten Monographien oder von Außenstehenden summarisch gleichsam als Anhang der „eigentlichen" Kulturgeschichte dargestellt wurde. Dadurch ging für das Verständnis der allgemeinen Geschichte die Kenntnis dieses wichtigen Faktors und für das Verständnis der Wissenschaft und Technik selbst die Kenntnis ihres geistigen und politischen Hintergrundes verloren. Historiker und Naturwissenschaftler müssen deshalb gleich dankbar sein, wenn sich ein Geschichtsschreiber findet, der diesen Mangel fühlt und den Sprung in ein fremdes Gebiet wagt. So ist das vorliegende Buch für jeden, der aus seinem

Spezialgebiet irgendein Bruchstück des hier tadellos zusammengestellten Tatsachenmaterials kennt, lesenswert. Es muß uns heutige Naturwissenschaftler, als Fortsetzer der hier geschilderten Entwicklung, vor allem zum Nachdenken anregen, daß der Verfasser, gestützt durch seine Bindung an eine fest vorgegebene Weltanschauung, eine grundsätzliche Stellung zur Richtung des gesamten Fortschritts einnimmt, die neben seiner Großartigkeit auch stets seine Gefahren deutlich sichtbar werden läßt.

Ein einleitendes Kapitel schildert die Philosophie Hegels, der es als letzter wagte, mit einem Wurf das Ganze der Welt gedanklich zu umfassen, dabei aber trotz seines großen Interesses für die konkrete Wirklichkeit, zumal des geschichtlichen Lebens, den banalen Tatsachen nicht mehr gerecht wurde. Dann zeigen zwei große parallelgehende Abschnitte, einer über die Geschichtswissenschaften und einer über die Naturwissenschaften, wie sich die Anerkennung der Einzelerfahrung als methodisches Grundprinzip durchsetzte. Am Anfang standen dabei noch Gestalten wie etwa Ranke in der politischen Geschichtschreibung oder Alexander von Humboldt in der Naturwissenschaft, die durch ihre umfassende und großartige Empirie zu gleichwertigen Partnern des universalen Geistes von Hegel wurden. Aber in dem Augenblick, in dem diese Sachlichkeit, die durch ihre Weite selbst beinahe wieder eine Philosophie war, gesiegt hatte, erdrückte die Fülle der Tatsachen, zu der nun der Weg freigelegt war, das Bemühen um allgemeinen Überblick. Die großen universalen Forscher fanden als Nachfolger hervorragend geschulte Spezialisten, und die Geschichte der Wissenschaften verästelte sich mehr und mehr. Es ist charakteristisch, daß die vorliegende Schilderung, die eine Geschichte der Wissenschaft im 19. Jahrhundert ankündigt, im ganzen um das Jahr 1850 herum abbricht; je mehr die Wissenschaft sich durch Schaffung eines sicher funktionierenden methodischen Apparats wirklich der Einzeltatsachen bemächtigt, um so mehr verliert sie anscheinend das historische Interesse oder wenigstens die Erfaßbarkeit durch die üblichen Methoden der Geschichtschreibung. Einen ähnlichen Eindruck hinterläßt auch der sehr ausführliche und ungemein interessante Schlußabschnitt über die Technik. Auch hier zeigte die Zeit der ersten unvollkommenen Versuche umfassende Persönlichkeiten, die technisches, wirtschaftliches und politisches Denken vereinigten, wie Friedrich List, denen im Augenblick der Erfüllung die erfolgreicheren und uninteressanteren Spezialisten folgten.

Gern sähe man die Entwicklung über die räumlichen und zeitlichen Grenzen des vom Verfasser bearbeiteten Geschichtsabschnitts hinausverfolgt (z. B. wäre zur Beurteilung der deutschen Verhältnisse die Kenntnis der Entstehungsgeschichte des Maschinenwesens in England gewiß lehrreich). Die Anlage des Gesamtwerkes verbietet derartige Exkurse; dagegen verspricht der Verfasser eine umfassende Deutung der geistigen Konsequenzen der von ihm dargestellten Entwicklung für den vierten Band seines Werkes. C. F. v. Weizsäcker.

M. Waetzmann, Schule des Horchens. Kl.-8°. VI, 65 S. Mit 14 Abb. und zahlreichen Horchübungen. Leipzig 1934. B. G. Teubner. Kart. RM 1.40.

Unser Ohr wird gegenüber dem Auge so vernachlässigt, daß wir uns wohl stets auf das Sehen, selten aber auf das Hören verlassen; dadurch leidet auch die Leistungsfähigkeit unseres Ohres, die von Natur eine höhere ist als die des Auges. Der Verfasser stellt sich in seinem Büchlein die wichtige und dankenswerte Aufgabe, uns zunächst einmal die Leistungsfähigkeit des Ohres darzulegen und dann Richtlinien zu geben, wie wir unser Ohr schulen sollten. Ein Kapitel behandelt die Fragen, die man als notwendige Voraussetzungen für das Horchenlernen vom Schall selbst wissen muß, nämlich Entstehung und Ausbreitung des Schalles. Es folgt ein Abschnitt über Richtungshören und schließlich ein Lehrgang der Horchübungen im Gelände und im Dienste des Luftschutzes.

Die anschauliche Darstellung, die dem Laien verständlich ist, bleibt auch wissenschaftlich exakt. Das Büchlein gibt jedem, der sich für die Fragen interessiert, eine Fülle wertvoller Anregungen. Es stellt aber nicht nur für den wissenschaftlich Geschulten, sondern auch für den Laien eine nützliche Lektüre dar. A. Naumann.

Ernst Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. Mit einem Geleitwort von Geh. Rat Max Planck. 2. Aufl. 8°. 264 S. Mit 58 Abb. München 1934. Knorr & Hirth. Geheftet RM 4.50, geb. RM 5.70.

Diese erste befriedigende populäre Darstellung der Quantentheorie bedarf beim Erscheinen der zweiten Auflage — noch nicht ein Jahr nach dem Erscheinen der ersten — keiner neuen Empfehlung. Die Ergänzungen der neuen Auflage betreffen hauptsächlich die letzten Fortschritte der Kernphysik. Im Interesse eines allgemeineren Verständnisses für unsere Wissenschaft können wir nur wünschen, daß die Beliebtheit des Buches weiter anhält. C. F. v. Weizsäcker.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Breslau Dr. Joseph Fischer für anorganische, analytische und allgemeine Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Karl Boda für Astronomie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität München Dr. Wilhelm Rabe zum ord. Professor der Astronomie ebenda, der Direktor der Deutschen Versuchsanstalt für Bodenindustrie in Freiburg Privatdozent Dr. Fritz Sather zum nichtbeamteten a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden, der Privatdozent für Physik an der Universität Köln Dr. Johannes Malsch zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor an der Universität Münster Dr. Peter Adolf Thiessen zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische und Elektrochemie in Berlin-Dahlem und ord. Professor an der Universität Berlin.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.